

UNIVERSITE DE GENEVE

Institut de physique
de la matière condensée

FACULTE DES SCIENCES

Professeur J. Muller

CHALEUR SPECIFIQUE D'ALLIAGES

DE STRUCTURE A 15

THESE

Présentée à la faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

Pierre SPITZLI

de Genève

THESE N° 1541

GENEVE

Imprimerie de l'école de physique

1970

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Institut de physique
de la matière condensée

Professeur J. Muller

CHALEUR SPECIFIQUE D'ALLIAGES

DE STRUCTURE A 15

THESE

Présentée à la faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

Pierre SPITZLI

de Genève

THESE N° 1541

GENEVE

Imprimerie de l'école de physique

1970

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur Jean MULLER, directeur de thèse, et d'une commission composée des professeurs F. HEINIGER et J.L. OLSEN (E.P.F. Zürich) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 10 novembre 1970

Le Doyen :
Marc VUAGNAT

Thèse n° 1541



REMERCIEMENTS

Je remercie le professeur J. Muller pour la façon dont il m'a accueilli dans son laboratoire et a dirigé cette thèse, le professeur F. Heiniger pour les très nombreux et très utiles conseils dont il m'a fait bénéficier, le professeur J.L. Olsen pour sa participation au jury, et le professeur J. Labbé pour de fructueuses discussions.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Messieurs R. Flükiger et J.-L. Staudenmann qui ont préparé la plupart des échantillons, et à Monsieur A. Junod pour sa collaboration lors des mesures de chaleur spécifique.

Ma reconnaissance va également à notre souffleur de verre Monsieur W. Schweizer pour la réalisation des manomètres et des vases Dewar, ainsi qu'à notre mécanicien Monsieur E. Overney pour la construction des calorimètres.

Je remercie encore Mademoiselle H. Lohrer et Monsieur C. Pandel qui ont aimablement assuré la frappe et le tracé des figures de ce travail.

Ce travail a bénéficié du soutien matériel du Fonds national suisse et de la Commission fédérale pour l'encouragement de la recherche scientifique.

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
Théories et méthodes expérimentales	2
Notions théoriques	2
Mesure de la chaleur spécifique	11
Présentation des résultats	28
Alliages Al5 à base de niobium	28
Alliages Al5 à base de vanadium	31
Alliages Al5 à base de chrome	37
Alliages Al5 à base de titane et de zirconium	39
Revue d'ensemble	41
Liste des références	47

INTRODUCTION

L'apparition de la supraconductivité dans un élément, un alliage ou un composé peut être considérée comme due à la réalisation d'un état électronique collectif fondamental. Mais les théories actuelles ne permettent pas de calculer les caractères supraconducteurs d'un matériel donné à partir de simples principes. Du point de vue expérimental, il est donc essentiel de réunir le plus de corrélations possibles entre les paramètres décrivant la supraconductivité et les propriétés de la structure électronique ou phononique. En effet, de simples relations empiriques ont souvent apporté une contribution importante à la découverte de nouveaux matériaux supraconducteurs. Dans ce domaine, un des moyens d'investigation important est la mesure de la chaleur spécifique à basse température.

Du point de vue technique les supraconducteurs les plus intéressants sont naturellement ceux dont la température de transition est la plus élevée. Actuellement, des températures de transition supraconductrice supérieures à 15° K ne se rencontrent que dans trois types d'alliages de structure cubique, à savoir ceux du type A 15, B 1 et C 5c. Pour essayer de dégager les facteurs essentiels influençant la température de transition, nous avons mesuré dans ce travail la chaleur spécifique à basse température d'un grand nombre d'alliages de structure A 15.

THEORIES ET METHODES EXPERIMENTALES

Notions théoriques

La chaleur spécifique d'un corps est la somme de plusieurs contributions. Pour nos alliages, et dans le domaine de température considéré, ces contributions sont essentiellement d'origine électronique et phononique. Dans ce paragraphe nous donnons les diverses relations théoriques qui sont nécessaire à la séparation et à l'interprétation de ces contributions.

La chaleur spécifique molaire d'un corps est par définition le rapport $\delta Q/dT$ de la quantité de chaleur infiniment petite δQ absorbée par une mole de ce corps à l'augmentation infinitésimale de température dT qui en résulte. En général la chaleur spécifique d'un corps est différente suivant s'il est chauffé à volume constant ou à pression constante, cette différence est cependant inappréciable aux basses températures. Ainsi nos mesures sont basées sur la définition de la chaleur spécifique à pression constante

$$C_p = (\delta Q/dT)_p$$

tandis que la plupart des calculs théoriques donnent la chaleur spécifique à volume constant qui est directement liée à la variation de l'énergie interne U du corps considéré

$$C_V = (\delta Q/dT)_V = (\partial U / \partial T)_V$$

Chaleur spécifique phononique

En accord avec la mécanique statistique, la contribution des vibrations thermiques à l'énergie interne d'un cristal vaut (réf. 1) :

$$U_{ph} = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) g(\nu) d\nu$$

où $g(\nu)$ est la fonction caractérisant le spectre phononique, en ce sens que $g(\nu)d\nu$ donne le nombre d'oscillateurs dans l'intervalle de fréquence ν , $\nu + d\nu$.

Comme dans le domaine de température qui nous intéresse ce sont surtout les basses fréquences qui contribuent à l'énergie interne, nous pouvons admettre que notre cristal se comporte comme un milieu élastique continu, ce qui conduit pour $g(\nu)$ à un spectre de Debye:

$$g(\nu) = \frac{9N_A}{\nu_m^3} \nu^2 \text{ pour } \nu \leq \nu_m, \quad g(\nu) = 0 \text{ pour } \nu > \nu_m$$

où la norme $\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 3N_A$ donne la valeur de la fréquence de coupure ν_m définissant la température de Debye:

$$\theta_0 = \frac{h\nu_m}{k} = \sqrt[3]{\frac{3N_A}{4\pi V}} \frac{h}{k} < \frac{1}{v^3} >^{-1/3}$$

la moyenne devant être prise sur les modes transverses et longitudinal et sur toutes les directions des vitesses de propagation des ondes dans le cristal. En introduisant encore la constante des gaz $R = N_A k$, on obtient:

$$U_{ph} = \frac{9}{8} R \theta_0 + 9 RT \left(\frac{T}{\theta_0}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

à basse température, on peut étendre le domaine d'intégration, $\theta_0/T \rightarrow \infty$, pour obtenir l'approximation:

$$U_{ph} = \frac{9}{8} R \theta_0 + \frac{3}{5} \pi^4 RT \left(\frac{T}{\theta_0}\right)^3$$

d'où pour la chaleur spécifique phononique la loi en T^3 bien connue:

$$C_{ph} = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_0}\right)^3$$

Cependant selon la nature des forces responsables de la cohésion des atomes constituant les cristal, on peut avoir, même à basse fréquence, un spectre phononique légèrement différent d'un spectre de Debye. Un développement de $g(\nu)$ en puissance paire de ν , conduit alors à une chaleur spécifique phononique ayant encore des termes d'ordre supérieur à T^3 (réf. 2) :

$$C_{ph} = \alpha T^3 + \beta T^5 + \delta T^7 + \dots$$

Une telle déviation de la loi en T^3 doit être considérée dans l'interprétation de la chaleur spécifique, chaque fois que le domaine de mesure s'étend à des températures supérieures à env. $\Theta_0/100$. Il est d'usage de décrire ces déviations à l'aide d'une température de Debye variable:

$$\Theta(T) = \frac{\Theta_0}{\sqrt[3]{1 + \frac{\beta}{\alpha} T^2 + \frac{\delta}{\alpha} T^4 + \dots}} \quad \text{où} \quad \Theta_0 = \sqrt[3]{\frac{12 \pi^4 R}{5\alpha}}$$

Notons encore que les vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales sont reliées aux modules d'élasticité. La température de Debye peut donc également être exprimée à l'aide de ces modules, pour un milieu isotrope on obtient une expression du type (réf. 1) :

$$\Theta = \left(\frac{3}{2}\right)^{7/2} \left(\frac{1}{17}\right)^{1/3} \frac{h}{k} \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2} \left(\frac{\rho N_A}{\pi M}\right)^{1/3}$$

où E est le module d'élasticité de Young.

Chaleur spécifique électronique normale

A l'état normal la chaleur spécifique électronique d'un métal est due à l'énergie interne U_{el}^n d'un gaz de $Q N_A$ électrons quasi-libres. En se rapportant à un cristal d'un atome-gramme, on a (réf. 1) :

$$U_{el}^n = 2 N_A \int_0^\infty E N(E) F(E) dE \quad \text{avec} \quad Q = 2 \int_0^\infty N(E) F(E) dE$$

où $N(E)$ est la densité d'états électroniques par atome et pour une direction de spin, tandis que $F(E)$ est la fonction de Fermi:

$$N(E) = \frac{V_a}{(2\pi)^3} \oint \frac{d\sigma}{|\text{grad}_k E(\mathbf{K})|} \quad F(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

Si le niveau de Fermi $E_F = E_F(T)$ est proche du bas de la bande d'énergie considérée, on peut avoir un gaz électronique non dégénéré, même à basse température. Dans ces conditions $kT \gg E_F$ et on obtient pour l'énergie interne l'expression classique:

$$U_{el}^n = (s + 1) Q k N_A T$$

où s caractérise la dépendance énergétique de la densité d'états, sous la forme $N(E) \sim E^s$. Pour une bande usuelle tridimensionnelle $s = \frac{1}{2}$, pour une

bande unidimensionnelle $s = -\frac{1}{2}$. Dans ces cas la chaleur spécifique électronique est constante :

$$C_{el}^n = (s + 1) k N_A Q$$

Cependant, dans la plupart de nos mesures on peut admettre la condition $kT \ll E_F$, c'est-à-dire que l'on doit avoir un gaz électronique fortement dégénéré. Ainsi, en première approximation l'énergie interne se réduit à:

$$U_{el}^n = U_{el}^n(0) + \frac{1}{3} (\pi kT)^2 N_A N(E_F)$$

ce qui donne pour la chaleur spécifique électronique une dépendance linéaire en température:

$$C_{el}^n = \gamma T \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k^2 N_A N(E_F)$$

On voit ainsi que la connaissance de la chaleur spécifique électronique à basse température est importante par le fait que le coefficient γ est proportionnel à la valeur de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Toutefois la densité $N(E_F)$ ainsi déterminée doit être corrigée pour tenir compte de la diffusion électrons-phonons. On obtient alors une densité d'états de "structure de bande" $N_{SB}(E_F)$ qui est reliée à $N(E_F)$ par la formule de Migdal (réf. 3) :

$$N_{SB}(E_F) = \frac{N(E_F)}{1 + N_{SB}(E_F) V_{ph}}$$

Pour utiliser cette équation il faut connaître la valeur du paramètre V_{ph} de l'interaction électrons-phonons, valeur que l'on devrait pouvoir déduire des propriétés supraconductrices.

L'état supraconducteur

La supraconductivité étant un phénomène électronique, on admet que la modification de la chaleur spécifique, lorsqu'on passe de l'état normal à l'état supraconducteur, est entièrement due à un changement de la chaleur spécifique électronique. Cette hypothèse est confirmée par l'absence de toute modification importante des paramètres du réseau et des propriétés élastiques (réf. 4).

Une théorie quantique de la supraconductivité a été élaborée avec succès par Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS, réf. 5). Cette théorie est basée sur le fait qu'en présence d'une interaction attractive, les électrons au voisinage de la surface de Fermi se condensent en un état d'énergie plus faible, où chaque électron est apparié avec un autre électron de quantité de mouvement et de spin opposés. Il en résulte que l'état électronique fondamental comprenant le maximum de paires est séparé du premier état excité par une bande interdite 2Δ . La largeur de cette bande interdite, nulle à la température de transition T_c , varie jusqu'à atteindre au zéro absolu la valeur:

$$2 \Delta_0 = 3.52 kT_c$$

Une des conséquences de l'existence de cette bande interdite est que la chaleur spécifique électronique s'exprime, aux très basses températures, par une loi exponentielle. A la limite inférieure de notre domaine de mesure, nous pouvons utiliser les approximations suivantes (réf. 6) :

$$\begin{aligned} C_{el}^s &\simeq 26 \gamma T_c e^{-1.62 T_c/T} & \text{pour } \frac{1}{12} T_c < T < \frac{1}{7} T_c \\ C_{el}^s &\simeq 8.5 \gamma T_c e^{-1.44 T_c/T} & \text{pour } \frac{1}{6} T_c < T < \frac{2}{5} T_c \end{aligned}$$

Pour les températures intermédiaires, la largeur de la bande interdite varie rapidement et les valeurs théoriques de C_{el}^s doivent être calculées numériquement. On trouve ainsi une dépendance en température qui est peu différente de la loi en T^3 donnée par le modèle à deux fluides de Gorter-Casimir:

$$C_{el}^s \simeq 3 \gamma T_c (T/T_c)^3$$

A la température de transition, la chaleur spécifique électronique passe, selon le modèle de BCS, de $2.43 \gamma T_c$ pour l'état supraconducteur, à γT_c pour l'état normal. Autrement dit, la température de transition T_c est caractérisée par une discontinuité de la chaleur spécifique électronique donnée par:

$$C_{el}^s - C_{el}^n = 1.43 \gamma T_c$$

La théorie de BCS fournit également une relation entre la température de transition T_c et les propriétés phononiques et électroniques de l'état normal:

$$kT_c = 1.14 \langle \hbar \omega \rangle e^{-\frac{1}{N(0)V}}$$

Dans cette relation, valable pour les couplages faibles ($N(0)V \ll 1$), V est le paramètre d'interaction électron-électron, différence entre l'interaction attractive due aux phonons V_{ph} et la repulsion coulombienne U_c ; $\langle \hbar \omega \rangle$ est l'énergie moyenne des phonons qui est proportionnelle à la température de Debye Θ_0 ; et $N(0)$ est la densité d'états électronique au niveau de Fermi $E_F = 0$.

Si l'on veut maintenant introduire la densité d'états de structure de bande, il suffit de remplacer $N(0)$ par $N_{SB}(0)$ divisé par le facteur de renormalisation $1 + N_{SB}(0) V_{ph}$, on obtient alors, toujours pour les couplages faibles, la relation (réf. 7) :

$$kT_c = 1.14 \langle \hbar \omega \rangle e^{-\frac{1 + N_{SB}(0) V_{ph}}{N_{SB}(0) [V_{ph} - U_c]}}$$

Pour les couplages forts, McMillan (réf. 8) a montré que l'interaction de Coulomb U_c est encore augmentée par le couplage électrons-phonons de telle sorte qu'il faut remplacer U_c par $U_c [1 + (\langle \omega \rangle / \omega_0) N_{SB}(0) V_{ph}]$; ainsi:

$$T_c \sim \omega_0 e^{-\frac{1 + N_{SB}(0) V_{ph}}{N_{SB}(0) [V_{ph} - U_c - (\langle \omega \rangle / \omega_0) N_{SB}(0) V_{ph} U_c]}}$$

Pour les alliages d'éléments de transition cubiques centrés, McMillan obtient, sur la base du spectre phononique du niobium, l'équation numérique suivante:

$$T_c = \frac{\Theta_0}{1.45} e^{-\frac{1.04 (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0.62 \lambda)}}$$

où $\lambda = N_{SB}(0) V_{ph}$ est la constante de couplage électrons-phonons, $\mu^* = N_{SB}(0) U_c$ le paramètre de l'interaction de Coulomb effective et Θ_0 la température de Debye.

Modèle linéaire de Labbé-Friedel

Dans ce travail nous nous occupons essentiellement d'alliages de structure A 15 de composition $A_{1-\beta}B_{\beta}$. Lorsque ces alliages sont parfaitement ordonnés ($\beta = 25\%$ at.), les atomes B forment un réseau cubique centré et les atomes A sont repartis dans des chaînes indépendantes à forte densité d'atomes qui s'alignent suivant les trois directions $\langle 100 \rangle$ du réseau. Si l'on ne considère que les interactions entre premiers voisins, les orbitales d centrées sur un atome de transition A vont se combiner, dans l'approximation des liaisons fortes, aux orbitales d centrées sur des atomes A appartenant à la même chaîne. Un alliage de structure A 15 possède donc une bande d formée par la superposition des contributions identiques d'un grand nombre de chaînes linéaires d'atomes de transition. Ce modèle linéaire a été discuté en détail par Labbé, Friedel et Barisic (réf. 9). Nous rappelons ici quelques relations importantes pour la discussion de ce travail.

Dans une chaîne linéaire d'atomes de transition A les cinq orbitales d de chaque atome se regroupent pour former trois sous-bandes distinctes. Dans chaque sous-bande l'énergie E_i d'un électron varie sinusoidalement avec le vecteur d'onde k dirigé le long de la chaîne:

$$E_i(k) = E_0 - \frac{1}{2} W_i \cos k \frac{a}{2}$$

où E_0 est l'énergie de l'état d d'un atome A isolé, a la constante réticulaire déterminant la distance $a/2$ séparant deux atomes consécutifs d'une chaîne, et W_i la largeur de la $i^{\text{ème}}$ sous-bande considérée.

La première zone de Brillouin étant $-\frac{\pi}{a/2} < k < \frac{\pi}{a/2}$, le nombre d'états entre 0 et k pour des chaînes non perturbées est par atome A et pour une direction de spin:

$$g_{oi}(k) = \frac{k a}{4 \pi} Z_i$$

où Z_i est pour chaque sous-bande le nombre total d'états d par atome et pour les deux directions de spin: $Z_1 = 2$ pour la sous-bande formée des orbitales $d_{3z^2-r^2}$, tandis que $Z_2 = Z_3 = 4$ pour les sous-bandes formées

respectivement des orbitales d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} $d_{x^2-y^2}$. Ainsi, pour chacune des trois sous-bandes, la densité d'états par atome A et pour une direction de spin vaut:

$$N_{oi}(E) = \frac{dg_{oi}}{dk} \frac{dk}{dE} = \frac{1}{2\pi} Z_1 \left[(W_1/2)^2 - (E_0 - E)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

A la température $T = 0$, le nombre Q_i d'électrons par atome occupant la $i^{\text{ème}}$ sous-bande remplie jusqu'au niveau de Fermi E_{Fo} est:

$$Q_{oi}(E_{Fo}) = 2 \int_{E_0 - \frac{1}{2}W_1}^{E_{Fo}} N_{oi}(E) dE = \frac{1}{\pi} Z_1 \arccos \frac{E_0 - E_{Fo}}{W_1/2}$$

Pour toute la bande d, la densité d'états totale $N_o(E_{Fo})$ et la concentration électronique totale $Q_o(E_{Fo})$ sont respectivement la somme des densités et des concentrations calculées pour chacune des sous-bandes. Les résultats ainsi obtenus sont indiqués graphiquement dans la figure 1, ceci pour un rapport de largeurs des sous-bandes $W_1 : W_2 : W_3 = 5 : 3 : 1$. En combinant les deux dernières relations, on peut également exprimer la densité d'états d'une sous-bande en fonction de sa concentration électronique:

$$N_{oi}(Q_{oi}) = \frac{Z_1}{\pi W_1} \frac{1}{\sin \pi Q_{oi}/Z_1}$$

Lorsque le niveau de Fermi est proche d'une extrémité de sous-bande, la densité d'états devient très grande et on peut utiliser la forme approchée:

$$N_o(E_{Fo}) \simeq \frac{Z}{2\pi\sqrt{W}} \left[W/2 \mp (E_0 - E_{Fo}) \right]^{-\frac{1}{2}} \sim E^{-\frac{1}{2}}$$

où l'on prend le signe moins ou plus suivant que la sous-bande est presque vide ou presque pleine. Dans ces cas, pour les température T supérieures à la température de dégénérescence $T_d = |W/2 \mp (E_0 - E_{Fo})|/k$, la chaleur spécifique électronique à l'état normal est approximativement proportionnelle à la concentration électronique:

$$C_{el}^n \simeq \frac{1}{2} RQ \quad \text{ou} \quad C_{el}^n \simeq \frac{1}{2} R(Z - Q)$$

Dans tous les autres cas les températures T que nous considérons sont inférieures à T_d et la chaleur spécifique électronique est linéaire en T :

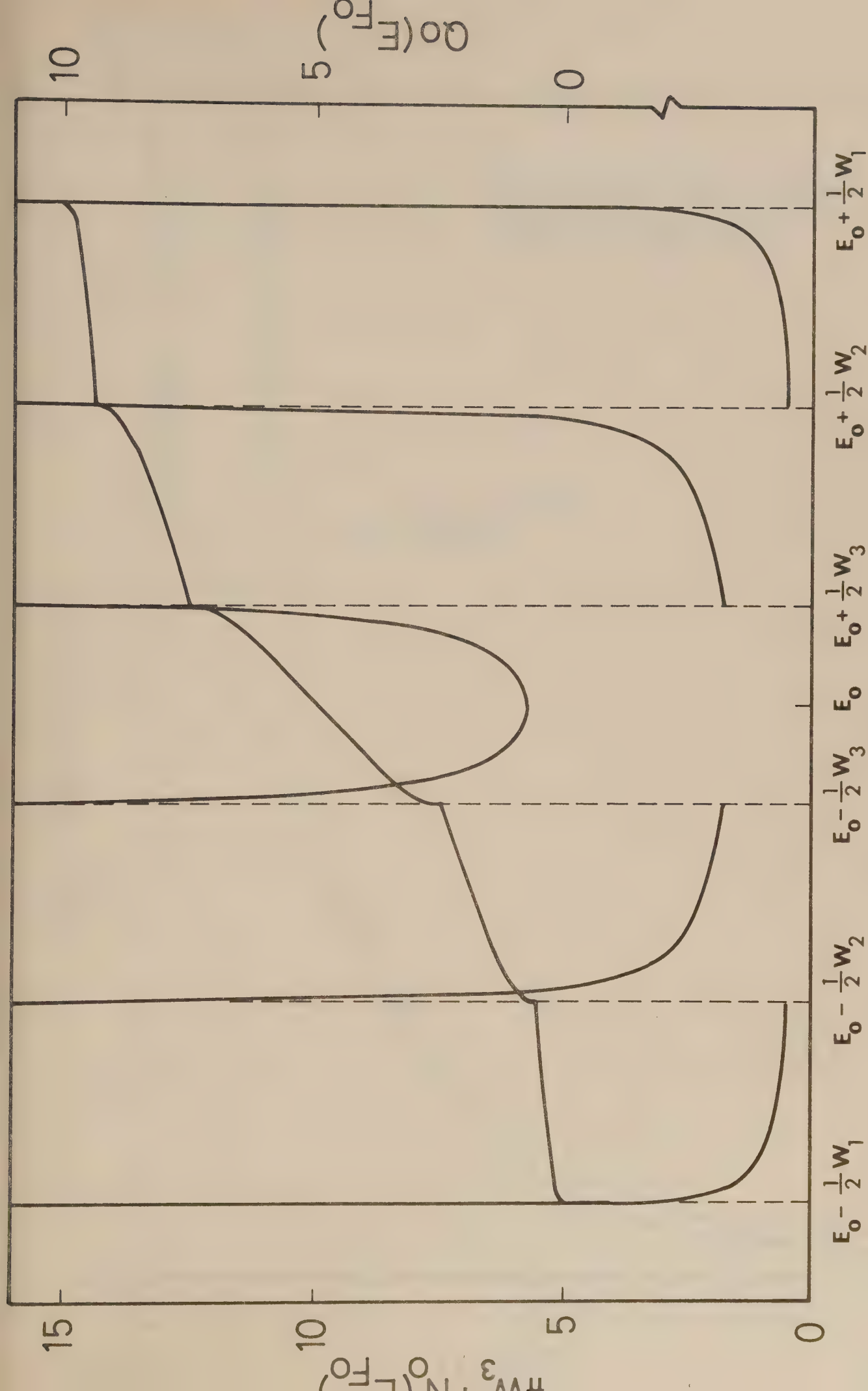


Figure 1 Densité d'états et concentr. électronique dans le modèle de Labbé-Friedel

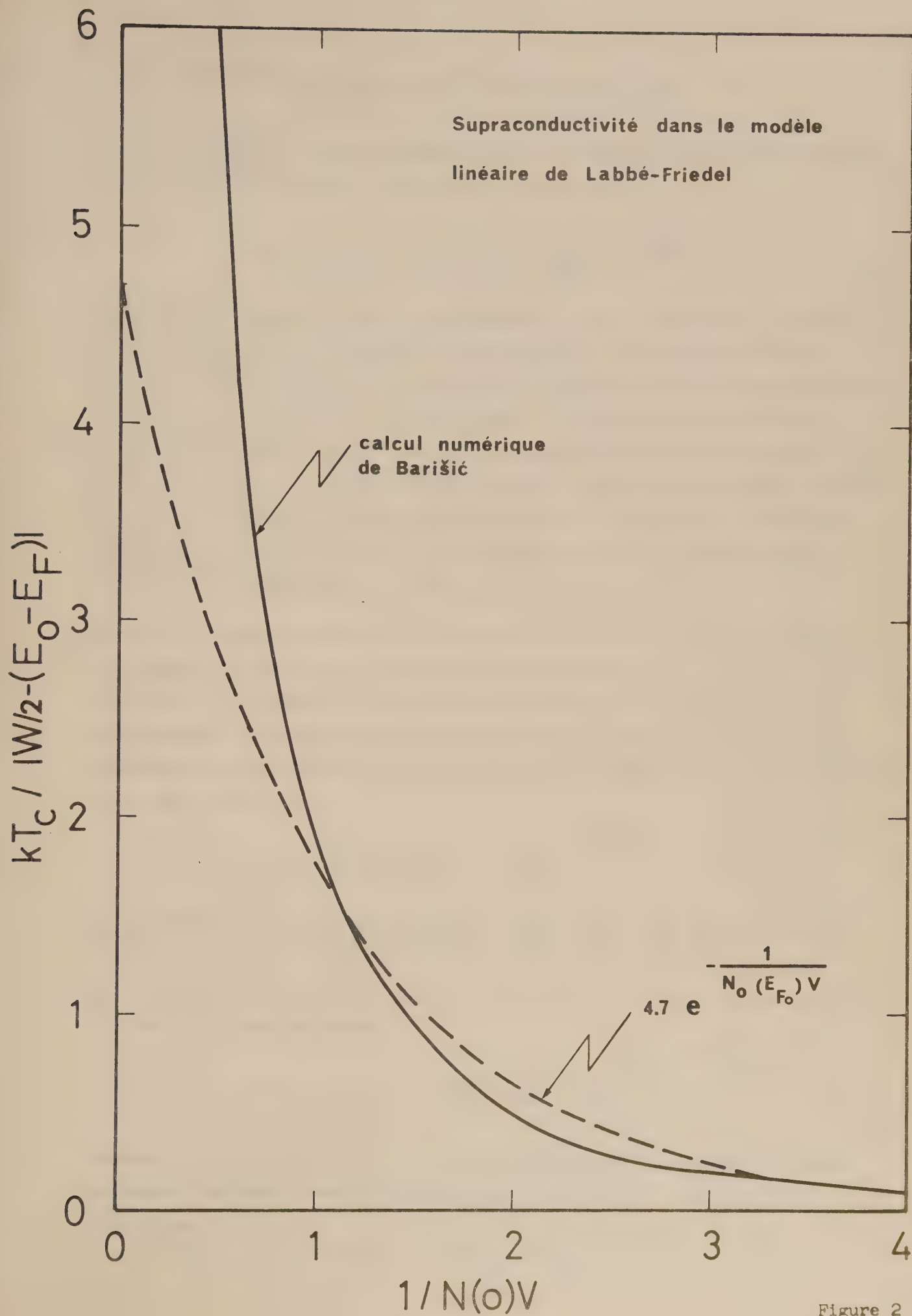


Figure 2

$$C_{el}^n = \frac{2}{3} \pi^2 k^2 N_A N_O(E_{Fo}) T \approx \frac{2}{3} \pi k^2 N_A \frac{Z}{W \sin \pi Q/Z} T$$

En ce qui concerne la supraconductivité, le modèle du métal unidimensionnel étudié par Fröhlich (réf. 10) donne ici la relation:

$$kT_c = 4.7 \left| W/2 - (E_O - E_{Fo}) \right| e^{-\frac{1}{N_O(E_{Fo})V}}$$

Comme dans le modèle de BCS, la température T_c de la transition supraconductrice est donc liée par une loi exponentielle à la densité d'états au niveau de Fermi $N_O(E_{Fo})$ et au paramètre d'interaction électrons-électrons V , par contre, le facteur multiplicatif devant l'exponentielle n'est plus la température de Debye, mais l'énergie du niveau de Fermi par rapport au bas de la sous-bande. La relation ci-dessus n'est cependant pas valable lorsque le niveau de Fermi est proche d'une extrémité de sous-bande, c'est-à-dire lorsque $T_c > T_f$, dans ce cas les résultats des calculs numériques de Barisic sont reportés dans la fig. 2.

Si l'on considère maintenant des chaînes linéaires d'atomes de transition A perturbées par des défauts ponctuels substitutionnels et répulsifs pour les électrons d, la répartition des états électroniques de chaque sous-bande est modifiée. Pour une concentration de défauts égale à $c \ll 1$, le nombre d'états par atome A dont le vecteur d'onde est compris entre 0 et k s'exprime alors par (réf. 11):

$$g_1(k) = g_{01}(k) (1 + cn_k) e^{-cn_k}$$

n_k représentant la partie entière de $2\pi/ka$. Dans le cas où le niveau de Fermi est proche de l'extrémité d'une sous-bande, $k \ll 2\pi/a$ entraîne $n_k \approx 2\pi/ka$ et la dérivée de $g(k)$ par rapport à E donne l'expression de la densité d'états perturbée:

$$N_1(E) = N_{01}(E) \left[1 + c \frac{2\pi}{ka} + c^2 \frac{4\pi^2}{k^2 a^2} \right] e^{-c \frac{2\pi}{ka}}$$

Cependant, il faut encore tenir compte du déplacement du niveau de Fermi. Le nouveau vecteur d'onde k_F est donné en fonction de l'ancien k_{Fo} par l'équation:

$$g_1(k_F) = g_{01}(k_{Fo})$$

Dans l'approximation $k_F a / 2\pi \ll c \ll 1$, on trouve à l'aide de cette équation que la densité d'états $N_1(E_F)$ des chaînes perturbées est fortement diminuée par rapport à la densité d'états $N_{01}(E_{Fo})$ de chaînes parfaites du même type:

$$\frac{N_1(E_F)}{N_{01}(E_{Fo})} = \frac{(\text{Log } c \, 2\pi / k_{Fo} a)^3}{(c \, 2\pi / k_{Fo} a)^2}$$

Dans le cas où le niveau de Fermi est proche du milieu de la bande, tous les calculs doivent être effectués en conservant les fonctions "parties entières". On obtient alors une densité d'états $N_1(E_F)$ qui est presque partout environ égale à celle de chaînes parfaites. Ainsi, selon le modèle de Labbé-Friedel, les hautes densités d'états des extrémités de sous-bandes sont fortement abaissées par le désordre cristallin. Cependant qu'une notable augmentation de la densité d'états avec un désordre croissant ne semble être possible que s'il y a un transfert d'électrons des sous-bandes d'entre-elles ou avec la bande de conduction.

Mesure de la chaleur spécifique

Le choix de la méthode de mesure de la chaleur spécifique et la conception de l'appareillage sont essentiellement dictés par deux conditions, à savoir, d'une part la faible quantité de matière des échantillons disponibles, et d'autre part le fait que ces échantillons ne puissent pas toujours s'obtenir en lingot non poreux. Pratiquement, ces conditions nous contraignent à utiliser une méthode de mesure quasi-statique avec établissement et rupture mécanique du contact thermique entre l'échantillon et le milieu référentiel.

Echantillons

Chaque échantillon est préparé à partir d'éléments sous forme de poudre, de grains, ou d'éponges, dont la provenance et la pureté sont données dans la table 1. Ces éléments, mélangés dans les proportions désirées, sont ensuite comprimés, puis fondus dans un four à arc sous atmosphère réduite d'argon pur (pureté 99,99 %). Le lingot de 0.1 à 0.2 mole ainsi obtenu peut être mesuré tel quel, ou subir encore un traitement thermique adéquat. Ce traitement thermique s'effectue dans un four à bombardement électronique pour les

températures de recuit comprise entre 1100°C et 1800°C , tandis que pour les températures plus basses, l'échantillon est enfermé dans une éprouvette de quartz et recuit dans un four à résistance. Dans ce dernier cas on doit souvent meuler l'échantillon pour enlever la matière contaminée par le silicium du quartz. Pour chaque échantillon, la concentration atomique finalement indiquée, est déterminée à partir des éléments de départ en tenant compte des pertes de poids mesurées après chaque fusion ou traitement thermique, ces pertes étant généralement totalement attribuées à l'élément le plus volatile.

Avant toute détermination calorimétrique, nous effectuons entre 0.9 et 20°K une mesure inductive de la perméabilité magnétique effective de chaque échantillon. Nous avons ainsi non seulement une évaluation de la température T_c de la transition supraconductrice, mais également une estimation de son étendue minimale. A ce stade, nous tronçons encore une extrémité de l'échantillon pour le soumettre à une analyse par diffraction de rayon X. Cette analyse, effectuée à l'aide d'une caméra Guinier-de Wolff, permet de contrôler la présence de la phase A 15 et d'en mesurer la constante réticulaire a , pour cette mesure toutes les corrections sont faites à partir d'un spectre-étalon (silicium, $a = 5.4301 \text{ \AA}$, réf. 12). Ce n'est que lorsque les tests de supraconductivité et de diffraction X sont satisfaisants que l'échantillon est déclaré bon pour la mesure de chaleur spécifique.

Pour mesurer la chaleur spécifique, l'échantillon doit être thermiquement isolé; en pratique, nous réalisons cette isolation en suspendant l'échantillon, par des fils de cotons, dans une enceinte évacuée. A l'échantillon, la fixation des fils est assurée par deux gorges taillées aux extrémités de celui-ci.

La chaleur spécifique étant le quotient de la chaleur fournie à l'accroissement de température observé, nous devons munir l'échantillon d'un corps de chauffe et d'un thermomètre. Mais pour avoir une mesure précise, la capacité thermique de ces addenda doit être faible par rapport à celle de l'échantillon. C'est pourquoi nous utilisons une résistance de chauffage et un thermomètre constitués d'un film de carbone (fig. 3). Ce film est réalisé par application sur l'échantillon d'une couche isolante de laque Isola 209, puis de trois

températures de recuit comprise entre 1100°C et 1800°C , tandis que pour les températures plus basses, l'échantillon est enfermé dans une éprouvette de quartz et recuit dans un four à résistance. Dans ce dernier cas on doit souvent meuler l'échantillon pour enlever la matière contaminée par le silicium du quartz. Pour chaque échantillon, la concentration atomique finalement indiquée, est déterminée à partir des éléments de départ en tenant compte des pertes de poids mesurées après chaque fusion ou traitement thermique, ces pertes étant généralement totalement attribuées à l'élément le plus volatile.

Avant toute détermination calorimétrique, nous effectuons entre 0.9 et 20°K une mesure inductive de la perméabilité magnétique effective de chaque échantillon. Nous avons ainsi non seulement une évaluation de la température T_c de la transition supraconductrice, mais également une estimation de son étendue minimale. A ce stade, nous tronçons encore une extrémité de l'échantillon pour le soumettre à une analyse par diffraction de rayon X. Cette analyse, effectuée à l'aide d'une caméra Guinier-de Wolff, permet de contrôler la présence de la phase A 15 et d'en mesurer la constante réticulaire a , pour cette mesure toutes les corrections sont faites à partir d'un spectre-étalon (silicium, $a = 5.4301 \text{ \AA}$, réf. 12). Ce n'est que lorsque les tests de supraconductivité et de diffraction X sont satisfaisants que l'échantillon est déclaré bon pour la mesure de chaleur spécifique.

Pour mesurer la chaleur spécifique, l'échantillon doit être thermiquement isolé; en pratique, nous réalisons cette isolation en suspendant l'échantillon, par des fils de cotons, dans une enceinte évacuée. A l'échantillon, la fixation des fils est assurée par deux gorges taillées aux extrémités de celui-ci.

La chaleur spécifique étant le quotient de la chaleur fournie à l'accroissement de température observé, nous devons munir l'échantillon d'un corps de chauffe et d'un thermomètre. Mais pour avoir une mesure précise, la capacité thermique de ces addenda doit être faible par rapport à celle de l'échantillon. C'est pourquoi nous utilisons une résistance de chauffage et un thermomètre constitués d'un film de carbone (fig. 3). Ce film est réalisé par application sur l'échantillon d'une couche isolante de laque Isola 209, puis de trois

contacts en cuivre argenté, et enfin d'une couche d'Alcooldag. Après séchage la résistance du film à 300°K est d'environ $4\text{ k}\Omega$. L'adjonction de la résistance de chauffage et du thermomètre au carbone n'apporte qu'une faible correction, généralement de l'ordre du %, à la capacité thermique totale mesurée, les principales corrections étant dues aux masses de laque et de cuivre.

Calorimètre

Le calorimètre est essentiellement une enceinte étanche, évacuée à la température ambiante, de sorte qu'à 4°K la pression partielle de l'hélium restant est inférieure à 10^{-12} torr. Au centre de cette enceinte se trouve l'échantillon suspendu par quatre fils de coton. Sa mise en température est assurée par un contact mécanique formé d'une paire de pinces commandées depuis la tête du cryostat par l'intermédiaire d'un levier contenu dans un soufflet métallique. La partie supérieure de l'enceinte est une base en cuivre massif constituant le référentiel de température, toutes les parties mobiles, de même que l'arrivée des fils électriques, sont en court-circuit thermique avec ce référentiel. C'est également sur ce référentiel que se trouve brasé l'enveloppe en cuivre du thermomètre à gaz, muni des résistances de chauffage et de réglage de la température (utilisées pour les $T > 4.2^{\circ}\text{K}$). Le référentiel est relié à la tête du cryostat par de minces tubes en acier inoxydable longs d'environ 50 cm, un des tubes contient la tige du levier, un autre les fils électriques, et le troisième est le capillaire du thermomètre à gaz (diamètre intérieur 0,6 mm). Une vue générale du calorimètre et de la tête du cryostat est donnée dans la fig. 4; pour la clarté du dessin, le couvercle fermant l'enceinte calorimétrique a été désoudé (soudure $\text{In}_{.52}\text{Sn}_{.48}$).

Thermométrie

L'utilisation d'un thermomètre au carbone a un désavantage, par rapport à un thermomètre au germanium par exemple, c'est qu'il doit être étalonné lors de chaque mesure, sa reproductibilité n'étant satisfaisante que si l'on ne sort pas du domaine des basses températures ($T \lesssim 35^{\circ}\text{K}$). Cet étalonnage s'effectue avec les pinces serrées, l'échantillon étant en court-circuit thermique avec la base référentielle de cuivre massif. Les points

de calibrations sont déterminés en stabilisant à certaines valeurs la température du référentiel et en mesurant la résistance correspondante du film de carbone. Le dispositif utilisé est schématiquement représenté dans la fig. 5.

Pour les températures inférieures à 4.2°K le calorimètre est complètement immergé dans le bain d'hélium liquide et la température du référentiel est fixée en stabilisant la pression de vapeur du liquide. La valeur de cette pression p , au voisinage du référentiel, est déterminée soit à partir de la différence de hauteur h_{Hg} lue sur un manomètre à mercure ($750 \text{ mm Hg} > p > 40 \text{ mm Hg}$):

$$p = (1 - 0.004) h_{\text{Hg}} + p_{\text{hydros.}}, \quad [p] = \text{mm Hg}$$

soit à partir de la différence de hauteur h_{huile} lue sur un manomètre à huile ($50 \text{ mmHg} > p > 0,6 \text{ mmHg}$):

$$p = \frac{1}{12.7} h_{\text{huile}} + p_{\text{hydros.}}, \quad [p] = \text{mm Hg}$$

Dans ces relations $0.004 h_{\text{Hg}}$ est la réduction barométrique tenant compte de la dilatation relative du mercure et de la réglette d'acier à 23°C par rapport à 0°C , le facteur 12.7 est la densité du mercure rapporté à celle de l'huile, tandis que $p_{\text{hydros.}}$ est la pression hydrostatique due à la hauteur h_{He} d'hélium liquide situé au dessus du référentiel:

$$p_{\text{hydros.}} = \rho_{\text{He}} / \rho_{\text{Hg}} \cdot h_{\text{He}}$$

la densité de l'hélium liquide ρ_{He} étant une fonction donnée de la pression p (réf. 13). Au dessous du point λ ($p < 37.8 \text{ mmHg}$), on ne tient plus compte de la pression hydrostatique car l'hélium à l'état superfluide a une conductivité thermique quasi-infinie. Finalement, la pression de vapeur p déterminé ci-dessus est convertie en température à l'aide de l' "Echelle ^4He 1958" (réf. 14), température qui à l'équilibre thermique est également celle du référentiel et de l'échantillon.

Pour les températures supérieures à 4.2°K , le calorimètre est tout d'abord complètement immergé dans le bain d'hélium liquide. La température du référentiel, déterminée comme précédemment, étant stabilisée à $T_0 \simeq 4.17^{\circ}\text{K}$, on remplit le thermomètre à gaz d'hélium gazeux très pur, jusqu'à une pression $\bar{p}_0$ comprise entre 60 et 120 mmHg. Une fois T_0 et $\bar{p}_0$ connus, le thermomètre à gaz est calibré et l'on peut abaisser le niveau d'hélium liquide jusqu'au dessous du calorimètre, tout en fixant la température du bain à environ 2.5°K . Ainsi la vapeur froide dégagée par le bain permet de stabiliser la température du calorimètre entre 4 et 35°K . Cette stabilisation est contrôlée par un manomètre de référence dans lequel toute variation de la hauteur de mercure de la colonne reliée au volume-thermomètre ouvre ou ferme le circuit électrique commandant une des résistances de chauffage du calorimètre. La hauteur de l'autre colonne mesure la pression $\bar{p}$ du gaz contenu dans le volume-thermomètre. On convertit alors cette pression $\bar{p}$ en une température T , égale à la température du référentiel, à l'aide de l'équation d'état du gaz parfait et en tenant compte du premier coefficient du viriel:

$$T = \left(\frac{T_0}{\bar{p}_0} - 0.00149 \frac{^{\circ}\text{K}}{\text{mmHg}} \right) \bar{p} + 0.00149 \frac{^{\circ}\text{K}}{\text{mmHg}} \bar{p}_0$$

Pour toute température, la résistance du thermomètre au carbone, monté sur l'échantillon, est mesurée par un pont de Wheatstone à six décades (O. Wolff MW31). Ce pont est alimenté sous une tension électrique de valeur constante mesurable par un voltmètre digital (Solatron LM 1420.2). Ainsi la puissance dissipée par le film de carbone, de l'ordre de 10^{-7} W à 4°K , est pratiquement inversement proportionnelle à sa résistance, résistance qui croît lorsque la température diminue. Pour équilibrer le pont on annule les déviations de courant observées par un détecteur de zéro (Keithley 150B), déviations consécutives à l'inversion du signe de la tension d'alimentation.

Après avoir relevé les points de calibrations, environ un point tous les intervalles de température $\Delta T = 5\% T$, nous disposons d'un certain nombre de paires $R(I)$, $T(I)$. Le problème de l'étalonnage du thermomètre au carbone revient alors à faire passer une courbe lisse par un réseau de N points I de coordonnées $R(I)$, $T(I)$. La recherche de l'équation de cette courbe se

fait sur un ordinateur CDC 3800. Pour cela nous utilisons un programme dont la partie centrale permet de déterminer les JM coefficients $X(J)$ d'un polynôme de degré JE ajusté sur un réseau de NT points I de coordonnées $S(I)$ et $U(I)$. Nous avons ainsi NT équations d'erreur de résidu $E(I)$:

$$\sum_{J=1}^{JM} X(J) S(I)^{J-JM+JE} - U(I) = E(I) \quad , \quad I = 1, 2, \dots, NT$$

La résolution de ce problème par la méthode des moindres carrés, se ramène à la recherche des solutions d'un système de JM équations linéaires à JM inconnues, les coefficients $X(J)$ (réf. 15) :

$$\sum_{K=1}^{JM} A(J,K) X(K) + A(J, JM+1) = 0 \quad , \quad J = 1, 2, \dots, JM$$

avec
$$A(J,K) = \sum_{I=1}^{NT} S(I)^{J-JM+JE} S(I)^{K-JM+JE} P_I$$

et
$$A(J, JM+1) = - \sum_{I=1}^{NT} S(I)^{J-JM+JE} U(I) P_I$$

P_I étant un poids statistique. La résolution de ce système se fait selon l'algorithme concentré de Gauss, lors de pas de calcul les nouveaux éléments de matrice $A(J,K)$ sont exprimés en fonction des anciens $A(J,K)$ par la relation

$$A(J,K) = A(J,K) - \frac{A(J, I-1) A(I-1, K)}{A(I-1, I-1)}$$

On obtient finalement une matrice triangulaire dont les éléments $A(J,K)$ permettent de calculer successivement les coefficients $X(J)$:

$$X(JM+1-J) = \frac{A(JM+1-J, JM+1) + \sum_{K=JM+2-J}^{JM} A(JM+1-J, K) X(K)}{- A(JM+1-J, JM+1-J)}$$

Pour déterminer l'équation de la courbe passant par les N points de calibrations, on utilise cette partie du programme pour effectuer successivement trois approximations. Pour chacune de ces approximations on prend un poids PI proportionnel à T(I), le facteur de proportionnalité étant 1. ou 0.2 suivant que la température T(I) est inférieure ou supérieure à 4.2°K:

$$PI = T(I) \left[1. - 0.4 \frac{|T(I) - 4.2| + T(I) - 4.2}{|T(I) - 4.2| + 0.001} \right]$$

Première approximation: polynôme JM = 2 et JE = 1 par le réseau de NT = N points I de coordonnées:

$$S(I) = \text{Log } R(I) \quad , \quad U(I) = \frac{1.}{T(I)}$$

résultat:
$$T0(I) = \frac{1}{X(1) + X(2) S(I)}$$

définition:
$$CO = \exp [- X(1)/X(2)]$$

Deuxième approximation: polynôme JM = 2 et JE = 1 par le réseau de NT = N points I de coordonnées:

$$S(I) = [\text{Log } R(I)/CO]^{3/2} \quad , \quad U(I) = \frac{1.}{T(I)}$$

résultat:
$$T1(I) = \frac{1.}{X(1) + X(2) S(I)}$$

définitions:
$$DO = X(1) \quad , \quad AO = X(2)$$

Troisième approximation: polynôme JM = 7 et JE = 6 par le réseau de NT = N points I de coordonnées:

$$S(I) = \frac{1.}{DO + AO [\text{Log } R(I)/CO]^{3/2}} \quad , \quad U(I) = T(I) - S(I)$$

résultat:
$$T2(I) = S(I) + \sum_{J=1}^7 X(J) S(I)^{J-1}$$

résidu en millidegré: $D(I) = 1000. [T(I) - T_2(I)]$

valeurs imprimées : $R(I), U(I), T(I), T_2(I), D(I)$

Notons que la valeur $U(I)$ imprimée doit être regardée comme étant le résidu de la deuxième approximation. La troisième approximation ne fait que développer ce résidu en une somme de puissance de la fonction déterminée lors de la deuxième approximation.

Calcul et impression du résidu moyen, en millidegré:

$$DDT = 1000. \sqrt{\frac{1.}{NT} \sum_{I=1}^{NT} [T(I) - T_2(I)]^2}$$

Elimination du point I dont le carré du résidu est maximum et excède une valeur donnée: Pour ce calcul on donne un poids plus faible aux points dont la température $T(I)$ est supérieure à 4.2°K , c.-à-d. qu'on admet une plus grande marge d'erreur pour les points mesurés au thermomètre à gaz. Ainsi le carré du résidu muni de son poids est:

$$DD(I) = 10.6 \left[1. - 0.37 \frac{|T(I)-4.2| + T(I)-4.2}{|T(I)-4.2| + 0.001} \right] [T(I)-T_2(I)]^2$$

Soit alors DDM la valeur maximum de $DD(I)$, si $DDM - DDMAX \leq 0$ avec $DDMAX = 200.$, l'étalonnage est terminé. Dans le cas contraire, le programme élimine le point I correspondant à DDM , puis détermine une nouvelle fonction T_2 à partir des $NT = N-1$ points I restant. On peut ainsi éliminer au maximum trois points de calibration. La dernière fonction T_2 établie sera la fonction d'étalonnage du thermomètre au carbone, donc la fonction que nous utilisons pour les calculs de calorimétrie.

Calorimétrie

Le thermomètre au carbone étant étalonné dans un certain domaine de température, par exemple $1.2 < T < 4.2^\circ\text{K}$, ou $3.8 < T < 15^\circ\text{K}$, ou encore $10 < T < 35^\circ\text{K}$, on effectue immédiatement la mesure de la chaleur spécifique dans ce domaine (selon le schéma de la fig. 6). Pour cela on amène l'échantillon à la température inférieure limitant ce domaine et on desserre

les pinces afin de l'isoler thermiquement. La mesure consiste alors à fournir à l'échantillon une certaine quantité de chaleur connue δQ et à déterminer la variation de température dT qui en résulte. L'appareillage utilisé est indiqué dans la figure 5.

L'échantillon reçoit l'énergie électrique $\delta Q = V \cdot I \cdot \delta t$ dissipée par la résistance au carbone. Le temps de chauffage δt , de l'ordre de 6 à 180 secondes, est donné au 100^{ème} de seconde par une horloge digitale (notre construction). La tension V , de l'ordre de 0.1 à 10. volts, est mesurée au début, V_1 , et à la fin, V_2 , de la période de chauffage par un voltmètre digital (Solatron IM 1420.2). Le courant I , stabilisé à différents paliers entre 20 et 1500 μA , est mesuré chaque fois avec le voltmètre digital par l'intermédiaire d'une résistance de précision (10 k Ω , 0.1%). En pratique δQ est, pour chaque pas I , donné par:

$$Q(I) = \frac{V_1 + V_2}{2} \cdot 10^{-3} \text{ COUR TEMPS}$$

$$\begin{aligned} [V_1] &= [V_2] = \text{volts} \\ [COUR] &= \mu A \\ [TEMPS] &= \text{sec.} \end{aligned}$$

La détermination de la variation de température, dT , est un problème plus complexe. En effet, l'isolation thermique de l'échantillon ne peut pas être absolument parfaite, il y a toujours un certain échange d'énergie entre l'échantillon et son enceinte. Cet échange, dû au rayonnement, à la conduction thermique des fils électriques, ou encore à certaines vibrations, se manifeste aussi bien dans le domaine des températures inférieures à 4.2°K pour lesquelles le calorimètre plonge toujours dans le bain d'hélium liquide à 1.2°K, que dans les domaines de températures supérieures à 3.8°K où l'on s'arrange pour que la température de l'enceinte suive à peu près la température de l'échantillon. Cet échange, aussi faible qu'il soit (en moyenne de l'ordre de 10^{-7} W), entraîne une dérive de la température; il faut donc entre chaque chauffage δQ déterminer cette dérive. En pratique, ceci revient à mesurer à l'aide du pont de Wheatstone deux résistances S_1 et S_2 , et avec une horloge le temps de dérive D_1 écoulé entre ces mesures. Une seconde horloge, couplée à la première, mesure le temps de dérive D_2 correspondant à la période de chauffage, on peut ainsi extrapoler les valeurs que la résistance devrait prendre juste avant, et juste après, cette 1^{ème} période

de chauffage (voir fig. 7),

$$\text{soit:} \quad R(I1) = S2(I) + \frac{S2(I) - S1(I)}{2.D1(I)} D2(I)$$

$$\text{et:} \quad R(I2) = S1(I+1) + \frac{S1(I+1) - S2(I+1)}{2.D1(I+1)} D2(I)$$

Les résistances $R(I1)$ et $R(I2)$ sont transformées en températures à l'aide de la fonction $T2$ déterminée lors de l'étalonnage du thermomètre au carbone:

$$R(I1) \xrightarrow{T2} T(I1), \quad R(I2) \xrightarrow{T2} T(I2)$$

d'où pour la variation de température dT l'expression:

$$DT(I) = T(I2) - T(I1)$$

Ainsi à chaque température moyenne $T(I)$ correspond la capacité thermique globale $C(I)$:

$$T(I) = \frac{T(I1) + T(I2)}{2}, \quad C(I) = \frac{Q(I)}{DT(I)}$$

mais pour obtenir la capacité thermique de l'échantillon on doit soustraire à $C(I)$ trois contributions de l'ordre du %, à savoir:

1° - la capacité thermique de la masse PL (en mg) de la laque Isola 209 supportant le film de carbone. D'après nos mesures cette capacité thermique est donnée entre 1.5 et 16°K, à moins de 5% près, par l'équation:

$$C_{209}(I) = 0.005 PL T(I) [1. - \exp(-0.006 T(I)^2)]$$

2° - la capacité thermique de la masse PC (en mg) des fils de contact en cuivre. D'après Osborne et al. (réf. 16) on a:

$$C_{CU}(I) = PC T(I) [1.1 \cdot 10^{-5} + 7.4 \cdot 10^{-7} T(I)^2 + 3.1 \cdot 10^{-10} T(I)^4]$$

3° - la capacité thermique équivalente à l'énergie électrique perdue dans les fils de conduction. Soit R_F la résistance d'un de ces fils de constantan et $R_C(I)$ la résistance du film de chauffage, on a:

$$C_{FIL}(I) = C(I) R_F/R_C(I) \quad \text{avec} \quad R_C = 10^6 \frac{V1 + V2}{COUR}$$

Soit finalement P le nombre d'atomes-gramme de substance constituant l'échantillon, pour cette substance le rapport C/T, de la chaleur spécifique C à la température T, est alors donné en mJ/at-g °K² par:

$$CM(I) = \frac{C(I) - COR(I)}{P \cdot T(I)} \quad \text{avec} \quad COR = C209 + CCU + CFIL$$

Pour cette partie du programme de calcul, on imprime les résultats suivants:

T(I1), T(I2), DT(I), Q(I), C(I), COR(I), T(I), T(I)², CM(I)

Si pour un même échantillon il y a encore un autre domaine de mesure, le programme effectue alors immédiatement les calculs de l'étalonnage et des points de mesure de ce nouveau domaine. Finalement, il imprime pour chaque échantillon une liste complète, ordonnée par températures croissantes, de toutes les valeurs T(I)², T(I), et CM(I) calculées pour les divers domaines de mesure. On a ainsi la liste des coordonnées des points I à porter dans les graphiques usuels C/T = f(T²) et C/T = f(T).

Remarquons encore qu'en pratique, lors de la mesure de la chaleur spécifique, se pose toujours le problème de la valeur qu'il est nécessaire de donner au pas de mesure, c.-à-d. à la variation de température dT, pour minimiser l'erreur sur le résultat final. La valeur de dT est limitée par deux conditions, à savoir d'un côté l'incertitude laissée par la correction de la dérive, et de l'autre côté l'erreur provenant de la méthode de calcul de la température moyenne.

En effet, à 4°K par exemple, la correction de la dérive laisse une incertitude de 10⁻⁸ W. Pour avoir une précision d'environ 1% il faut, dans une période de chauffage de l'ordre de 100 sec, fournir une énergie environ égale à 10⁻⁴ J. Pour un échantillon de 0.2 atome-gramme, ceci revient à faire un pas d'au moins 0.2 °K. Ainsi, de manière générale, on peut écrire:

$$dT_{\text{minimum}} = \frac{5}{100} T(I)$$

Mais dT ne doit pas être trop grand, car à la température moyenne $T = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$ nous mesurons la chaleur spécifique moyenne

$$\bar{C} = \frac{1}{dT} \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT$$

alors que, par exemple, pour un échantillon à l'état normal la valeur exacte est

$$C = \gamma T + \alpha T^3$$

En introduisant $dT = T_2 - T_1$ on obtient l'erreur absolue

$$\bar{C} - C = \alpha T \left(\frac{dT}{2} \right)^2$$

ce qui donne dans le cas le plus défavorable, $\gamma \approx 0$, une erreur relative égale à

$$\frac{\bar{C} - C}{C} = \frac{1}{4} \left(\frac{dT}{T} \right)^2$$

Si l'on veut déterminer la chaleur spécifique à mieux qu'un % près on a ainsi la condition

$$dT_{\text{maximum}} = \frac{2}{10} T(I)$$

En pratique on choisit donc des pas de mesure dT compris entre 5 et 20 % de $T(I)$, tout en veillant que les pas soient beaucoup plus petits dès que la chaleur spécifique varie rapidement (par exemple près d'une transition supraconductrice). En tenant compte encore des erreurs sur le courant, les tensions et le temps de chauffage, on arrive à la conclusion que le quotient C/T , de la chaleur spécifique à la température, est généralement mesuré à 2% près.

Analyse des valeurs

Nous avons établi pour l'ordinateur CDC 3800 un programme de calcul permettant l'analyse de la chaleur spécifique à l'état normal, selon l'expression "basse température" usuelle

$$\frac{C}{T} = \gamma + \alpha T^2 + \beta T^4 + \delta T^6 + \dots$$

Le programme est conçu pour effectuer indépendamment quatre interpolations, la première avec deux coefficients γ et α , la deuxième avec trois coefficients γ , α et β , la troisième avec quatre coefficients γ , α , β et δ , et la quatrième avec cinq coefficients γ , α , β , δ et ϵ . L'opérateur

choisit ensuite la meilleure interpolation d'après le signe et l'ordre de grandeur des coefficients (δ , $\alpha > 0$ et éliminer les interpolations dans lesquelles deux termes du même ordre de grandeur tendent à se compenser). Nous décrivons ci-après la méthode de calcul et les expressions utilisées dans ce programme:

Soit TCM la température maximum de la transition supraconductrice mesurée magnétiquement. Si $TCM > 4.2^{\circ}K$, on calcule tout d'abord l'entropie de la phase supraconductrice en faisant passer par les points de mesure un polynôme de degré $JE = 9$ ayant $JM = 8$ coefficients, c.-à-d. un polynôme dont la dérivée première est nulle à l'origine $T = 0$. Pour cela on pose

$$S(I) = T(I) \quad , \quad U(I) = CM(I) \quad \text{avec} \quad T(I) \leq 1.2 \quad TCM$$

et on effectue les calculs en reprenant la partie du programme des moindres carrés utilisé lors de l'étalonnage, ceci avec le même poids PI.

Résultat:
$$UO(I) = \sum_{J=1}^8 X(J) T(I)^{J+1}$$

avec le résidu:
$$D(I) = CM(I) - UO(I)$$

valeurs imprimées:
$$T(I)^2, T(I), CM(I), D(I)$$

Ainsi l'entropie à la température $T11 = 1.1 \quad TCM$ est donnée par:

$$EN10 = \sum_{J=1}^8 \frac{X(J)}{FLOAT(J) + 2.} T11^{J+2}$$

Les résidus $D(I)$ permettant de vérifier graphiquement si l'entropie est correctement calculée. Si tel n'est pas le cas on peut trouver la correction d'entropie DEN en pesant les surfaces positives et négatives du graphe de $D(I)$ en fonction de $T(I)$, la nouvelle valeur étant

$$EN11 = EN10 + DEN$$

Si $TCM \leq 4.2^{\circ}K$ on ne tient pas compte de l'entropie et l'on pose $EN11 = 0$. Introduisons encore une variable ET11 qui prend les valeurs 0. ou 1. suivant que l'entropie EN11 est nulle ou positive.

Ceci étant établi, on effectue alors le calcul des coefficients de la chaleur spécifique en essayant, par la méthode des moindres carrés, de faire passer par les points

$$S(I) = T(I)^2 \quad \text{et} \quad U(I) = CM(I)$$

divers polynômes de degré JE ayant JM coefficient. Pour cela on reprend à nouveau la partie du programme utilisée lors de l'étalonnage, mais maintenant avec un poids statistique PI tel qu'à basse température ($T < \sim 2^\circ K$) l'erreur absolue ΔC sur la chaleur spécifique soit pratiquement constante tandis qu'aux températures supérieures on ait plutôt l'erreur relative $\Delta C/C$ constante, ainsi:

$$PI = \frac{1.}{T(I)^2 + 1./P}, \quad P \text{ étant le nombre d'atome-gramme}$$

Pour tenir compte ou non de l'entropie on doit caractériser le JP-ème polynôme ($JP = 1, 2, 3, 4$) par:

$$JE = JP \quad \text{et} \quad JM = 1 + JP - IFIX(ET11)$$

et effectuer pour S(I) et U(I) les substitutions suivantes:

$$S(I) \xrightarrow{J-JM+JE} S(I)^{J-JM+JE} \cdot ET11 \cdot \frac{T11^{2(J-JM+JE)}}{2.FLOAT(J-JM+JE) + 1.}$$

$$U(I) \longrightarrow U(I) - \frac{EN11}{T11}$$

Le nombre de points de mesure utilisés dans ce calcul dépend du degré du polynôme essayé:

pour $JP = 1$: $1.1 \text{ TCM} < T(I) \leq 6^\circ K$ mais au moins cinq points $T(I)$ au dessus de TCM

pour $JP = 2$: $1.1 \text{ TCM} < T(I) \leq 10^\circ K$ mais au moins tous les points $T(I)$ inférieurs à 1.3 TCM

pour $JP = 3$ et 4 : tous les points $T(I)$ supérieurs à 1.1 TCM

Résultats: si $EN11 > 0$ on doit ajouter une unité à l'indice des coefficients $X(J)$ et calculer séparément $X(1)$:

$$X(JM + 1 - J) \longrightarrow X(JM + 2 - J) \quad J = 1, 2, \dots, JM$$

$$X(1) = \frac{EN11}{T11} - \sum_{J=2}^{JM+1} \frac{X(J)}{2. \text{FLOAT}(J)-1.} T11^{2(J-1)}$$

si $EN11 = 0$ les indices sont inchangés. Ainsi les $X(J)$ avec $J = 1, 2, 3, \dots$ sont respectivement les coefficients $\gamma, \alpha, \beta, \dots$ de la chaleur spécifique à l'état normal. La contribution de chaque terme étant appelée UJ , la somme $UTOT$ et le résidu D , on a:

$$UJ(I) = X(J) T(I)^{2J-2} \quad UTOT(I) = \sum_{J=1}^5 X(J) T(I)^{2J-2}$$

$$D(I) = CM(I) - UTOT(I)$$

Valeurs imprimées:

$T(I)^2, T(I), CM(I), D(I), U1(I), U2(I), U3(I), U4(I), U5(I), UTOT(I)$ et les coefficients $X(J); J = 1, 2, 3, 4, 5$

Si $X(J)$ avec $J \geq 2$ représente la contribution du réseau, on peut calculer la température de Debye extrapolée à l'origine $\Theta(T=0)$ et sa variation en fonction de la température $\Theta(T)$ pour des pas $\Delta T = 0.5^\circ K$:

$$THETA(K) = (1944000./X2M(K))^{1/3}$$

$$\text{avec } X2M(K) = X(2) + X(3)TM(K)^2 + X(4)TM(K)^4 + X(5)TM(K)^6$$

$$\text{et } TM(K+1) - TM(K) = 0.5, \quad 0 \leq TM(K) \leq \text{MAX}(T(I))$$

On peut également obtenir pour ces mêmes températures TM la valeur interpolée du quotient de chaleur spécifique C/T :

$$CSTM(K) = X(1) + X2M(K) TM(K)^2$$

Valeurs imprimées: $TM(K)^2, TM(K), CSTM(K), THETA(K)$

Si l'on introduit une température de transition supraconductrice $TC \neq 0$, notre programme de calcul détermine encore, selon la formule de McMillan

les valeurs de la constante de couplage λ pour un ensemble de paramètre $\mu^* = \text{PMU} = 0.10, 0.11, \dots, 0.20$:

$$Z(K) = \frac{\text{PMU}(K) W(K) + 1.04}{(1. - .62 \text{ PMU}(K)) W(K) - 1.04} \quad \text{avec } W(K) = \frac{\text{THETA}(0)}{1.45 \text{ TC}}$$

Du coefficient de la chaleur spécifique électronique γ^* on tire la densité d'états:

$$\text{DENS} = 0.2115 X(1)$$

et la densité d'états de structure de bande selon la formule de Migdal:

$$Y(K) = \text{DENS} / (1. + Z(K))$$

Valeurs imprimées: TC, X(1), THETA(0), DENS
PMU(K), Z(K), Y(K) pour K = 1, 2, ..., 11

A partir des tables de valeurs, imprimées pour chacun des polynômes essayés, nous pouvons facilement choisir la meilleure interpolation. Les tables de valeurs correspondant à cette interpolation nous fournissent alors directement tous les éléments nécessaires à la présentation des résultats.

Incertitudes sur γ^* et θ_0

Le coefficient de la chaleur spécifique électronique γ^* et la température de Debye θ_0 sont déterminés par extrapolation des valeurs de la chaleur spécifique totale mesurée à l'état normal. Il en résulte que les incertitudes sur γ^* et θ_0 sont d'autant plus grandes que la température de transition supraconductrice T_c est plus élevée, c.-à-d. que l'extrapolation est plus longue.

Si $T_c < 1.5^\circ\text{K}$, les incertitudes sur γ^* et θ_0 sont données, en première approximation, par les erreurs expérimentales systématiques: gradient de pression lors de l'étalonnage du thermomètre au carbone, étanchéité des manomètres à mercure et à huile, calibration du voltmètre, etc... Dans le domaine des températures inférieures à 4.2°K , ces erreurs systématiques ne dépassent pas, en tout, le demi-pour-cent. De plus, dans ce cas les extrapolations avec des polynômes de deux, trois ou même quatre coefficients

donnent pratiquement les mêmes résultats.

Pour $1.5 < T_c < 4.2$, si l'extrapolation avec un binôme donne approximativement le même résultat qu'avec un trinôme, on peut dire que les incertitudes sur γ et θ_0 proviennent essentiellement des erreurs systématiques. Celles-ci peuvent atteindre le pour-cent dans les cas où l'on doit prendre passablement de points de température supérieure à 4.2°K (calibration du thermomètre à gaz). Si les résultats de ces deux extrapolations sont notablement différents, leurs différences donnent les incertitudes sur γ et θ_0 , car on peut dire que celles-ci sont entièrement dues à l'incertitude sur le choix de la fonction d'extrapolation.

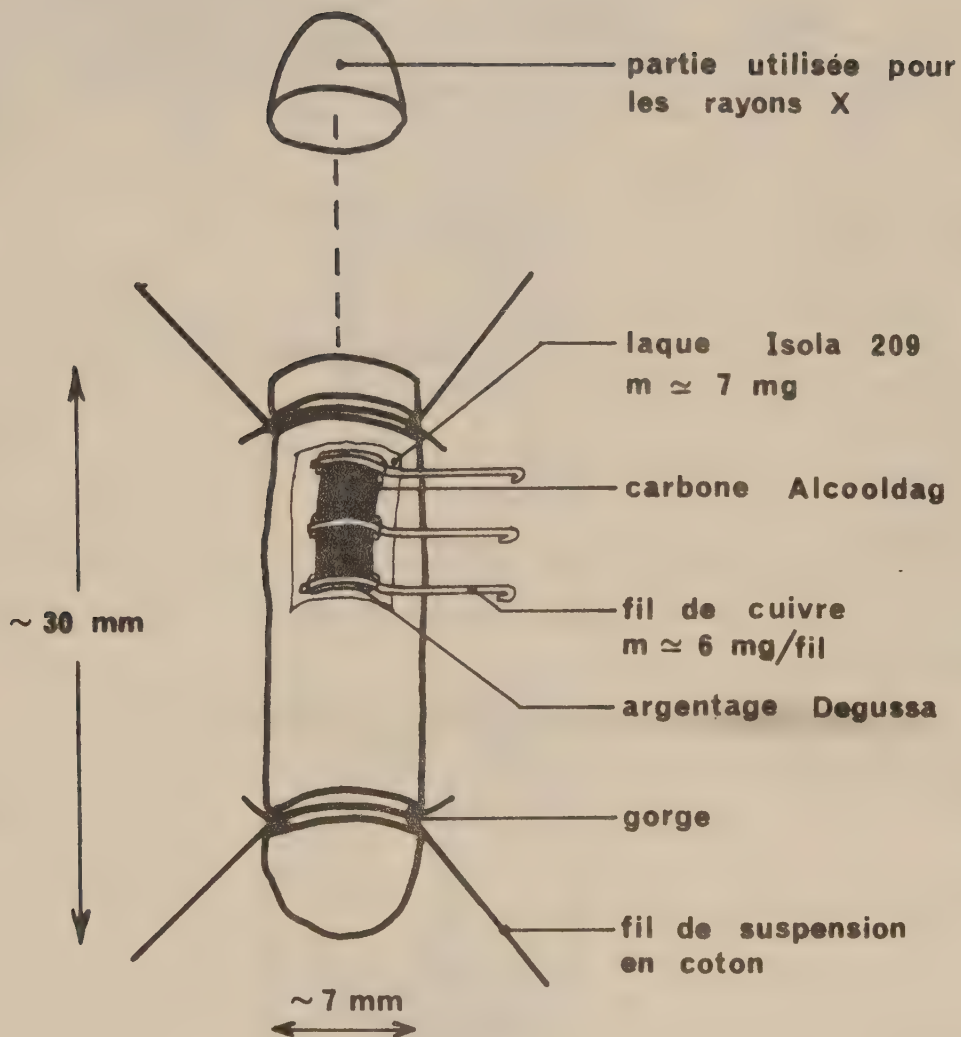
Si $T_c > 4.2$, la valeur de γ (α étant admis positif) est principalement fixée par l'entropie EN_{11} calculée à la température $T_{11} > T_c$. Il en résulte que l'erreur sur γ est, en première approximation, égale à l'erreur sur le quotient EN_{11}/T_{11} . Celle-ci étant de l'ordre du pour-cent, l'erreur relative sur γ est exprimée par:

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{EN_{11}}{\gamma \cdot T_{11}} \cdot 1\%$$

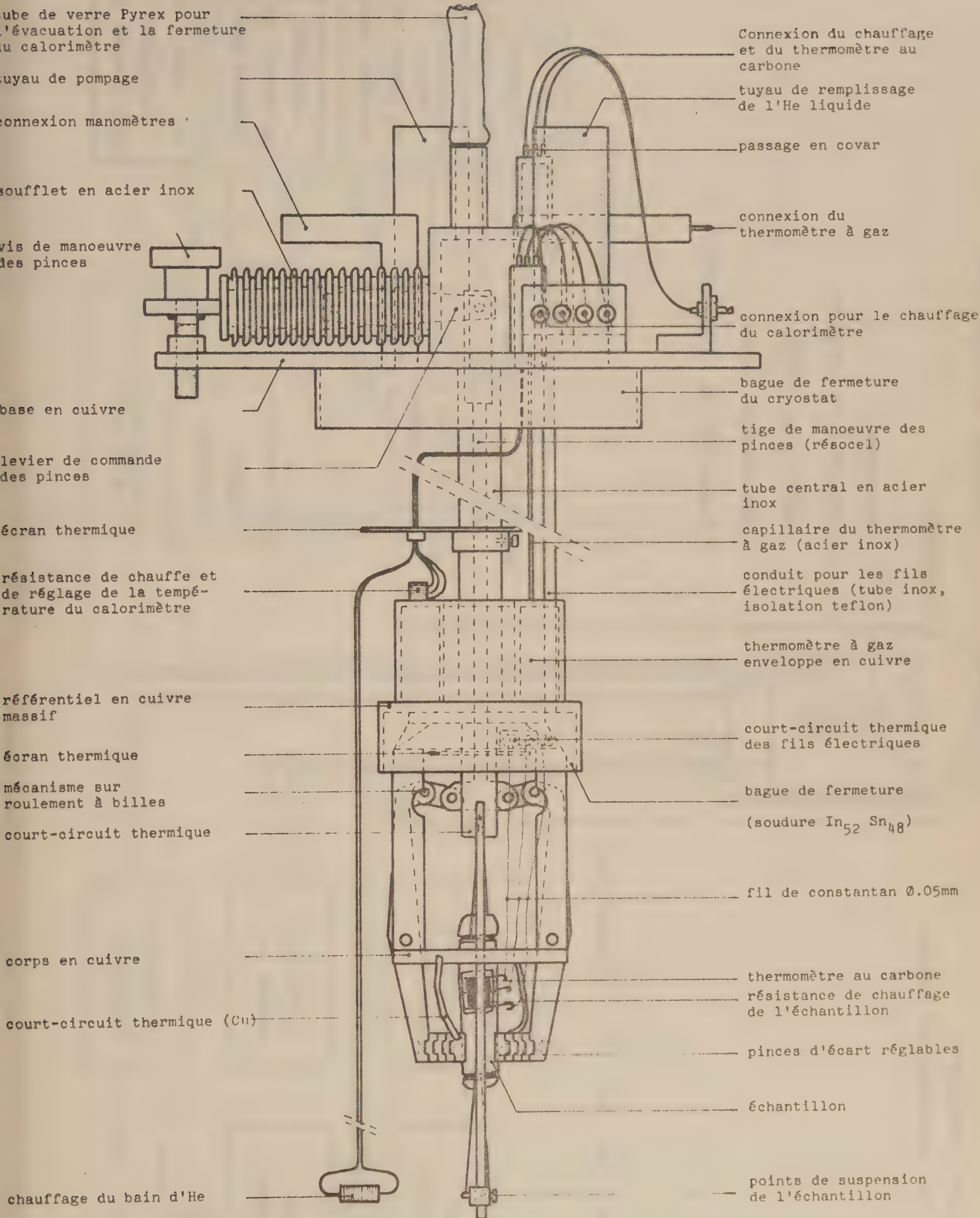
Pour θ_0 , si deux polynômes ayant un nombre de coefficients différents donnent des valeurs de θ_0 proches l'une de l'autre, alors l'incertitude sur θ_0 n'est pratiquement due qu'aux erreurs possibles sur la calibration du thermomètre à gaz. Par contre, si tous les polynômes admissibles donnent des valeurs de θ_0 sensiblement différentes, il y a incertitude sur le choix de la fonction d'extrapolation et l'écart moyen entre les diverses valeurs obtenues donne la marge d'erreur sur θ_0 .

Eléments	Provenance	Pureté (%)
Al	United Mineral & Chemical Corp.	99.999
Au	Engelhard	99.999
Co	United Mineral & Chemical Corp.	99.999
Cr	United Mineral & Chemical Corp.	99.999
Ga	United Mineral & Chemical Corp.	99.999
Ge	United Mineral & Chemical Corp.	99.99
Ir	Engelhard	99.999
Nb	Ciba A.G.	99.9
Ni	United Mineral & Chemical Corp.	99.999
Os	Engelhard	99.999
Pb	United Mineral & Chemical Corp.	99.9999
Pd	W.C. Heraeus GmbH	99.99
Pt	Engelhard	99.999
Rh	W.C. Heraeus GmbH	99.99
Sb	Fluka A.G.	99.999
Si	Lonza	99.99
Sn	United Mineral & Chemical Corp.	99.9999
Ti	United Mineral & Chemical Corp.	99.9
V	Union Carbide	99.8
Zr	United Mineral & Chemical Corp.	99.9

Table 1



ECHANTILLON



CALORIMETRE ET TETE DU CRYOSTAT

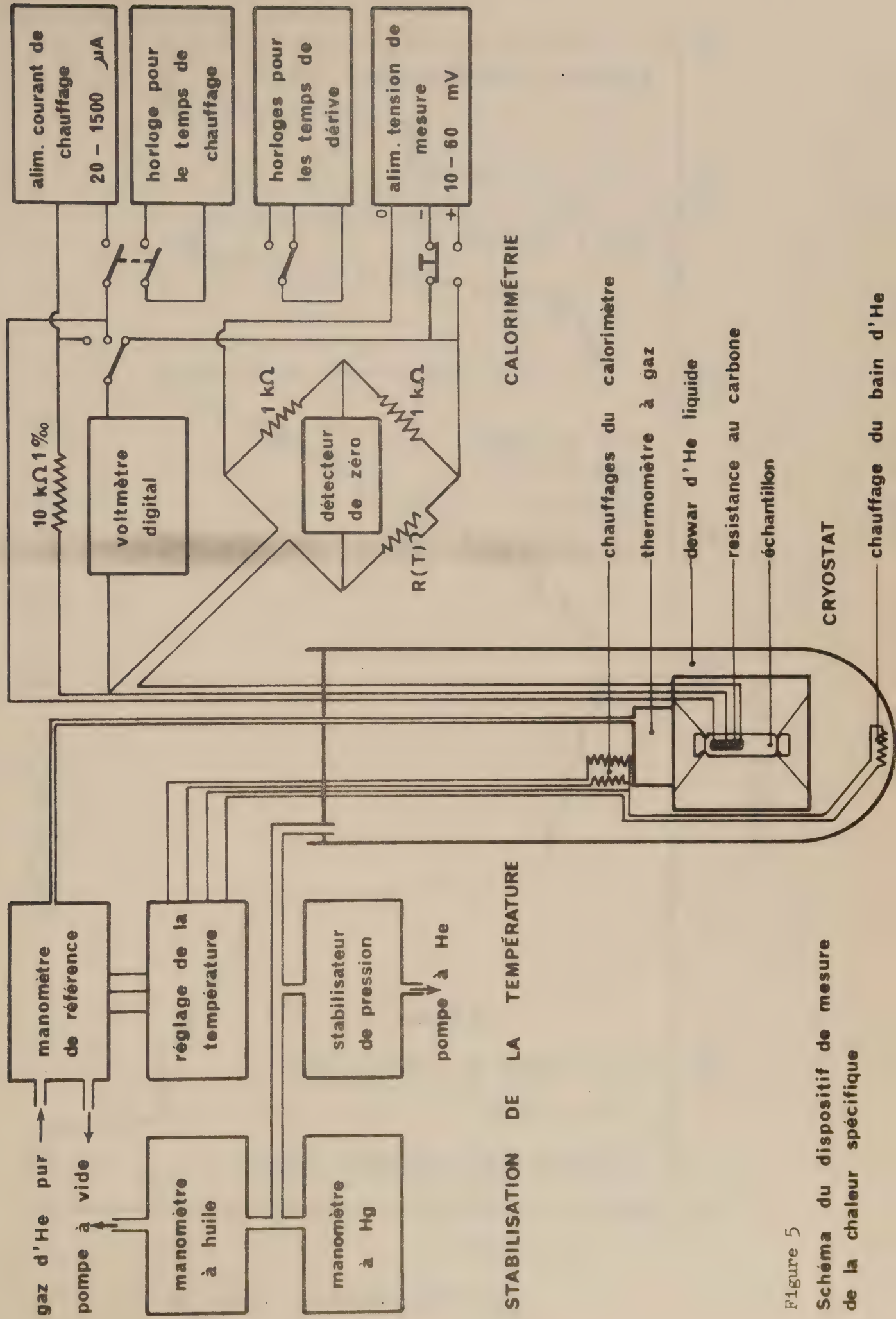


Figure 5

Schéma du dispositif de mesure de la chaleur spécifique

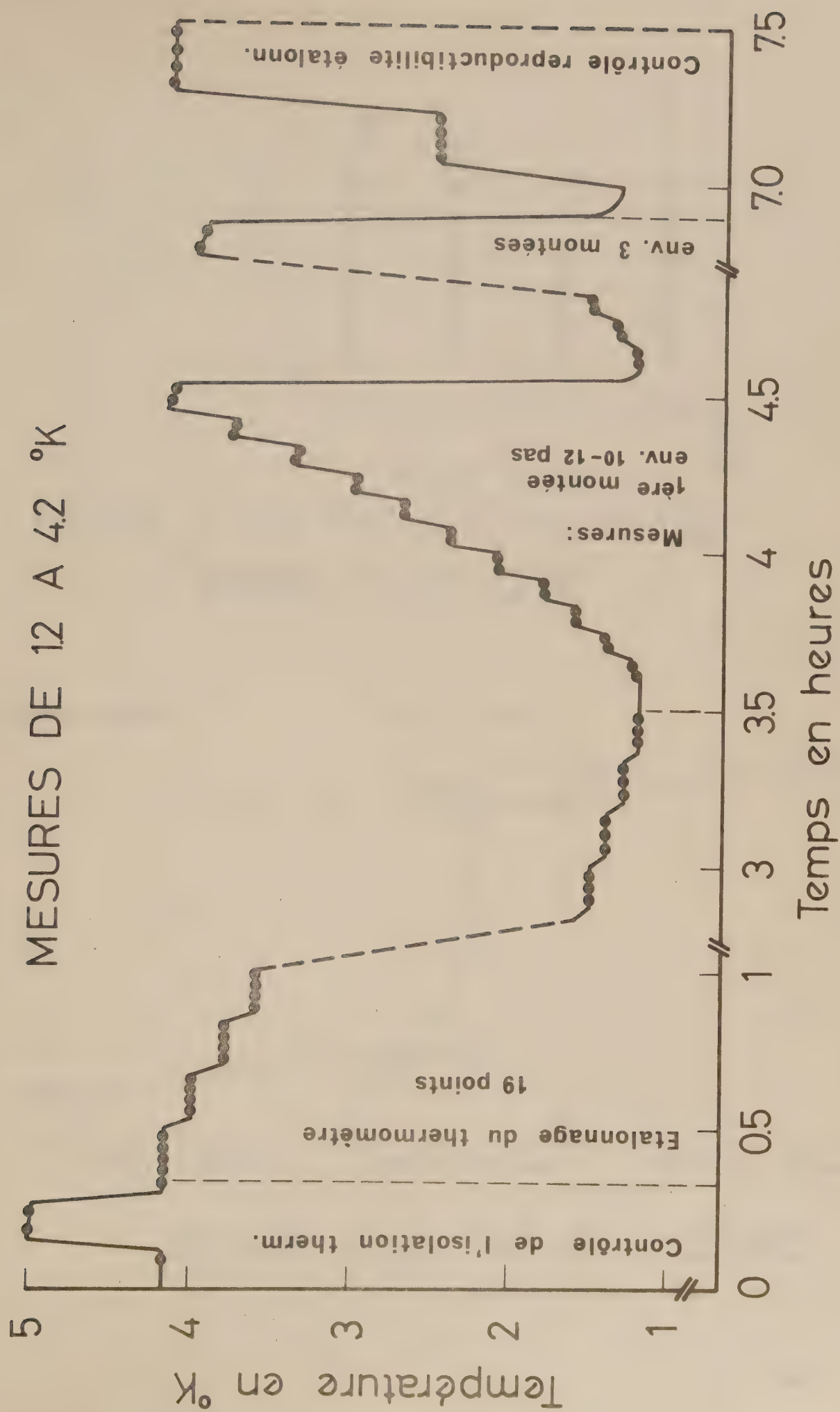
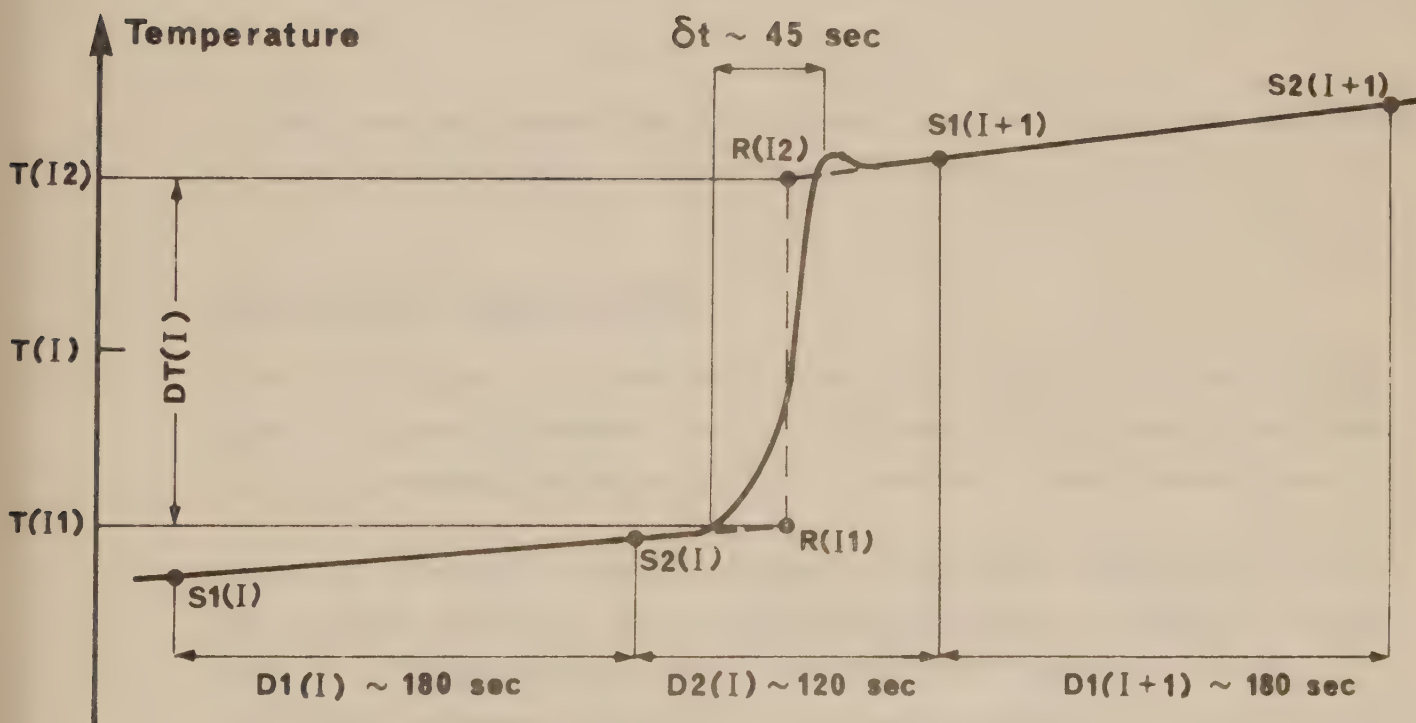
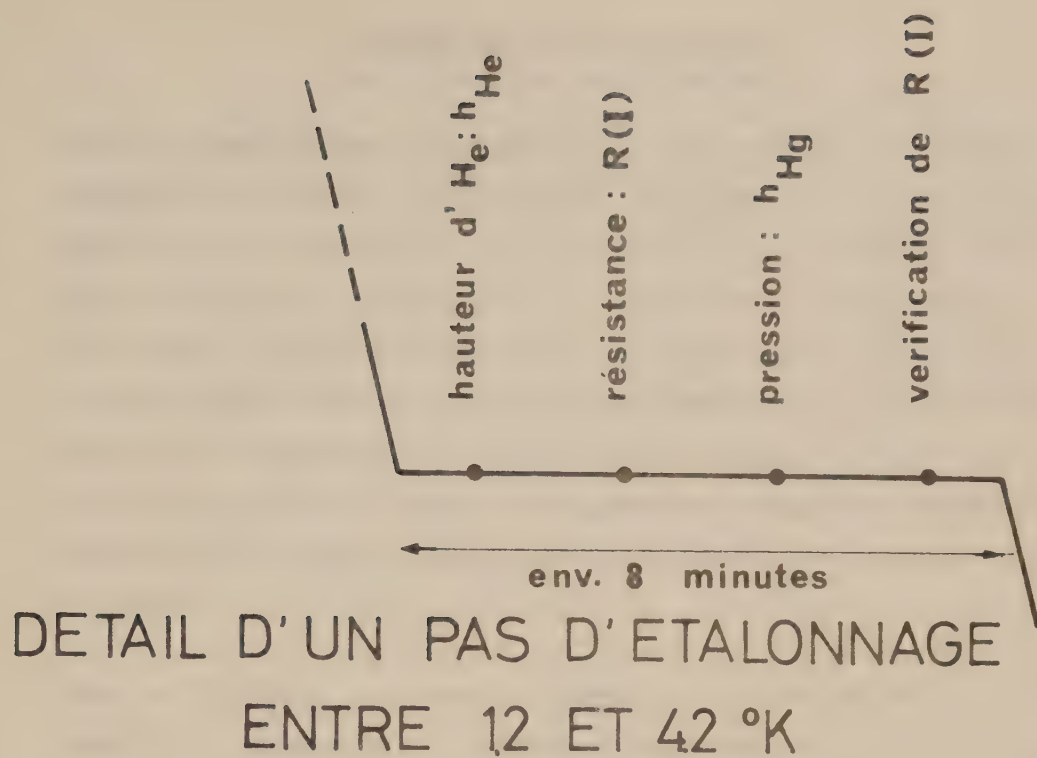


Figure 6



DETAIL D'UN PAS DE MESURE

PRESENTATION DES RESULTATS

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de 47 nouvelles mesures de chaleurs spécifiques d'alliages de structure Al5. Rappelons que cette structure est constituée par un réseau cubique comprenant deux types de sites différents: les sites a qui forment des chaînes dans les trois directions $\langle 100 \rangle$ du réseau, et les sites b qui composent un sous réseau cubique centré (fig. 1). Par maille élémentaire on compte 6 sites a et 2 sites b. En donnant à un alliage Al5 la formule $A_{1-\beta}B_{\beta}$, nous sous-entendons que la majorité des atomes A occupent les sites a et respectivement la majorité des atomes B les sites b, le coefficient β étant la concentration d'atomes B.

Dans ce chapitre, les résultats sont souvent regroupés et présentés en fonction du nombre e/a d'électrons par atome de l'alliage $A_{1-\beta}B_{\beta}$ considéré. Précisons que ce nombre e/a est calculé à partir des nombres d'électrons de valences e_A et e_B , des atomes A et respectivement B, de la manière suivante:

$$e/a = (1 - \beta)e_A + \beta e_B$$

et que, pour les atomes A et B intervenant dans ce travail, les valeurs de e_A et e_B utilisées sont indiquées dans la table 1.

Alliages Al5 à base de niobium

Dans les alliages Al5 à base de niobium (fig. 2,3,4,5 et 6, table 2) nous avons plus particulièrement étudié l'influence des traitements thermiques sur la supraconductivité (réf. 1) et la densité d'états électroniques (réf. 2).

En ce qui concerne la supraconductivité, nous avons trouvé dans la plupart des alliages examinés, que la température de transition dépend non seulement de la température de recuit, mais également de toute l'histoire du traitement thermique. Ainsi, pour des recuits successifs à des températures t_R croissantes, on note que les températures de transition T_c augmentent jusqu'à atteindre une valeur maximum T_{cm} à t_{Rm} , puis ensuite diminuent. Par contre, si l'on procède maintenant à des recuits successifs selon des températures t_R décroissantes, les températures de transition T_c augmentent à

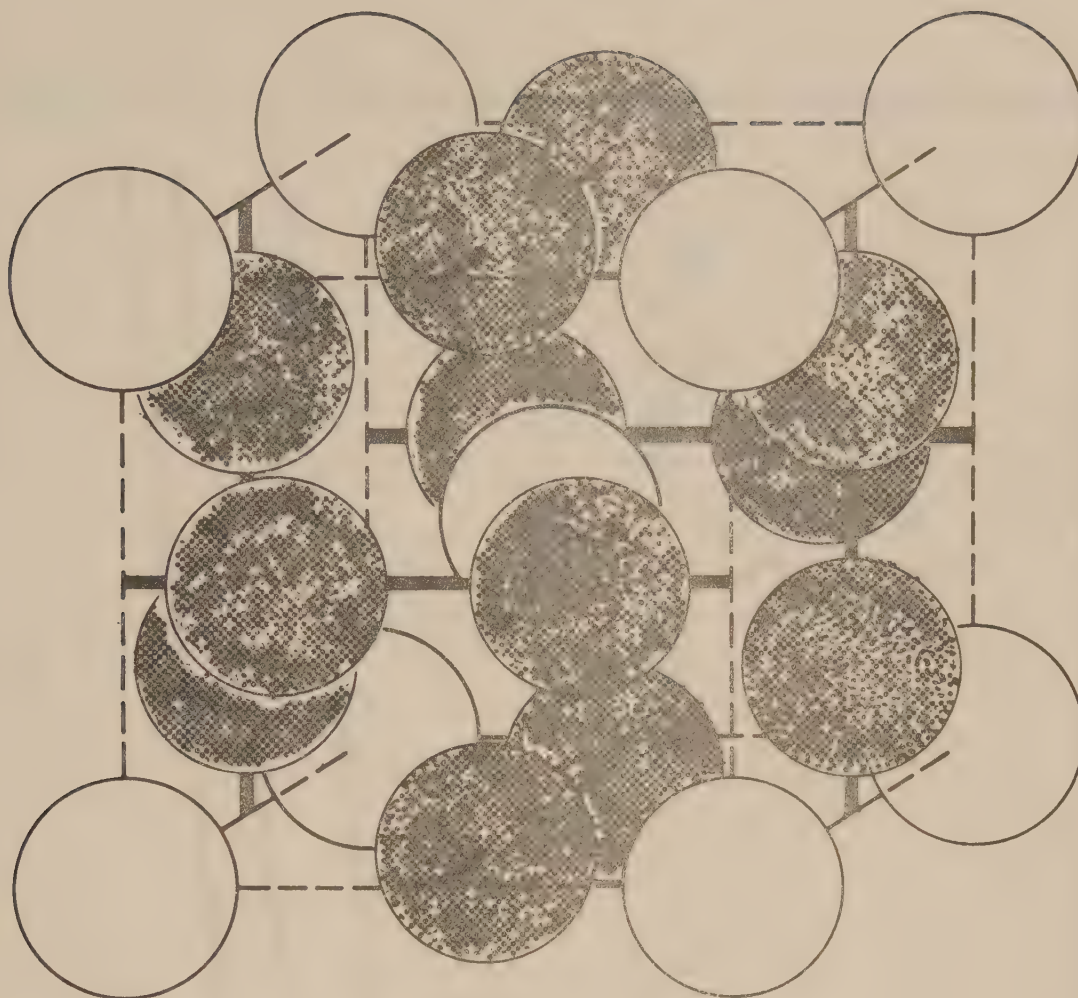
nouveau, pour tendre vers une valeur maximum $T_{co} > T_{cm}$ extrapolable pour $t_R \ll t_{Rm}$. Ce comportement est représenté schématiquement dans la figure 7 et des valeurs de T_{cm} et t_{Rm} sont données, pour quelques alliages, dans la table 2.

Sous l'hypothèse que pour une composition donnée, un alliage de structure Al5 est d'autant plus favorable à la supraconductivité que son ordre cristallin est plus grand, nous pouvons dire que la montée de T_c est due à l'accroissement avec t_R de la vitesse de diffusion atomique qui permet ainsi d'atteindre dans le temps considéré (env. 10 jours) un degré d'ordre toujours plus grand. Mais comme d'autre part, à la suite de l'agitation thermique, le degré d'ordre maximum possible diminue lorsque t_R croît, T_c doit passer par un maximum pour décroître ensuite. Dans ce contexte, on peut également expliquer le comportement de T_c pour des températures de recuit décroissantes. Pour $t_R > t_{Rm}$, la légère irréversibilité souvent observée, doit provenir de la disparition de traces de phases additionnels après le recuit à haute température.

Les mesures de chaleur spécifique nous ont permis de vérifier si les variations de T_c observées par induction magnétique correspondent bien à un effet de volume. Dans les alliages Nb_{0.75}Au_{0.175}Pt_{0.075}, Nb_{0.75}Au_{0.25} et Nb_{0.75}Al_{0.25} (fig. 4, 5 et 6) nous trouvons pour tout le volume de l'échantillon une température de transition moyenne environ égale à celle mesurée magnétiquement, ceci aussi bien dans l'état trempé que dans l'état recuit. Par contre, l'alliage Nb_{0.75}Pt_{0.25} (fig. 3), qui dans l'état trempé montre une transition de volume à $T_c = 8.45^\circ K$, ne possède après le premier recuit à t_{Rm} qu'une part de volume de température de transition $T_c = 10.5^\circ K$ mesurée magnétiquement, le reste du volume semble toujours avoir un T_c de $8.45^\circ K$. Le deuxième traitement thermique, effectué à partir de $t_R \approx 1.75 t_{Rm}$ par températures décroissantes, ne montre pas non plus une transition complète à $10.5^\circ K$, mais on conserve cette fois une part de volume à la température de transition correspondant au recuit à $t_R \approx 1.75 t_{Rm}$. Pour cet échantillon les temps de recuit à basse température étaient donc beaucoup trop courts, mais les différences observées entre les transitions magnétiques et calorimétriques proviennent de ce que les microcristaux constituant l'alliage s'ordonnent à partir de leur surface.

Les mesures de chaleur spécifique donnent également des informations sur la structure électronique. Dans les alliages liant le niobium à un autre élément de transition, ces mesures, complétées par celles de la susceptibilité magnétique et du déplacement de Knight (réf. 3) s'expliquent par un modèle de bande rigide avec un niveau de Fermi se déplaçant dans le voisinage d'une pointe de densité d'états (fig. 8). Dès lors, les calculs de Jones (réf. 4) montrant que si l'on est près d'une pointe de densité d'états le désordre cristallin tend à élargir et diminuer cette pointe, on comprend que les échantillons à l'état trempé aient une chaleur spécifique électronique plus faible qu'à l'état recuit.

Dans le cas où l'allié au niobium n'est pas un élément de transition, nous avons groupé dans la figure 9 les résultats de nos mesures de chaleur spécifique avec ceux obtenus par Vieland et al. dans les alliages $\text{Nb}_{.75}\text{Sn}_{.25}$, $\text{Nb}_{.80}\text{Sn}_{.20}$ (réf. 5), ceux de Willens et al. dans le $\text{Nb}_{.75}\text{Al}_{.25}$ (réf. 6), et celui de Junod et al. dans le $\text{Nb}_{.83}\text{Sb}_{.17}$ (réf. 7). On voit ainsi que lorsque le nombre e/a d'électrons par atome passe de 5 à 4.75, on s'approche d'une pointe de densité d'états. L'alliage $\text{Nb}_{.75}\text{Al}_{.25}$ constitue un cas particulier car il ne semble pas appartenir à cette pointe de densité d'états, tout en ayant une température de transition T_c élevée. Pour discuter cet alliage, nous devons tout d'abord remarquer qu'une interprétation de sa chaleur spécifique avec un terme électronique de "haute température" au sens de Barisic (réf. 8) n'est pas raisonnable car entre 20 et 200°K la susceptibilité magnétique du $\text{Nb}_{.75}\text{Al}_{.25}$ est pratiquement indépendante de la température (réf. 6), c'est donc dire que la susceptibilité n'a pas mis en évidence la température de dégénérescence de l'ordre de T_c nécessaire à une telle interprétation. Par contre, on peut supposer que la courbe $\delta(e/a)$ de la figure 9 représente bien le comportement de la densité d'états et que le $\text{Nb}_{.75}\text{Al}_{.25}$ se rattache à cette courbe si l'on admet une modification du remplissage de la bande, de manière telle que l'on doive compter pour l'aluminium plutôt environ 4 électrons de valence que 3. On peut alors expliquer la haute température de transition T_c par une valeur moyenne élevée de la densité d'états dans la couche énergétique $k(\Theta_0)$ située de part et d'autre du niveau de Fermi.



Structure A15, ● sites a, ○ sites b

Figure 1

atomes A, $e_A =$				atomes B, $e_B =$							
Ti	V	Cr			Co	Ni			Al	Si	
Zr	Nb				Rh	Pd			Ga	Ge	
					Ir	Pt	Au			Sn	Sb
				Os						Pb	
4	5	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5

Table 1

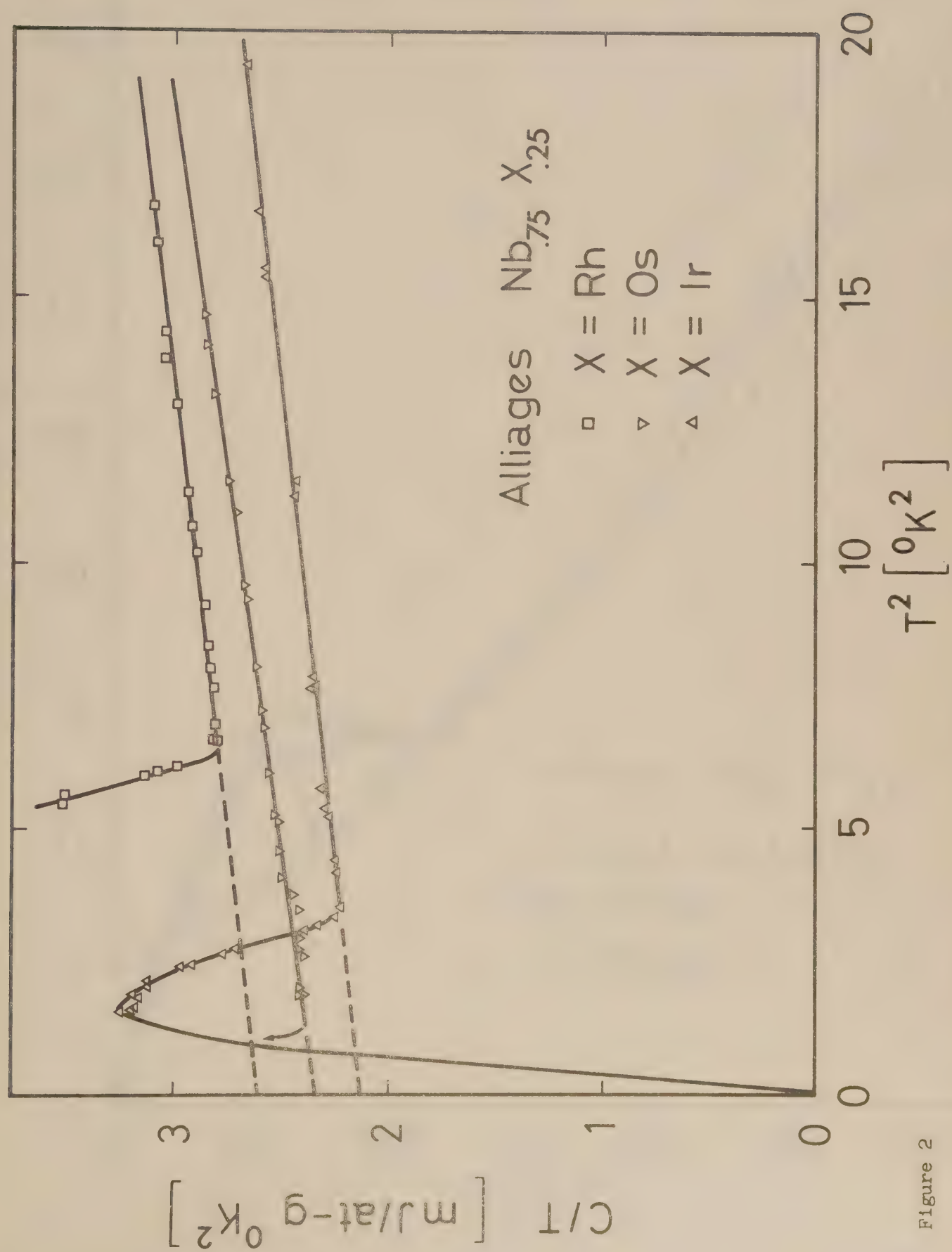


Figure 2

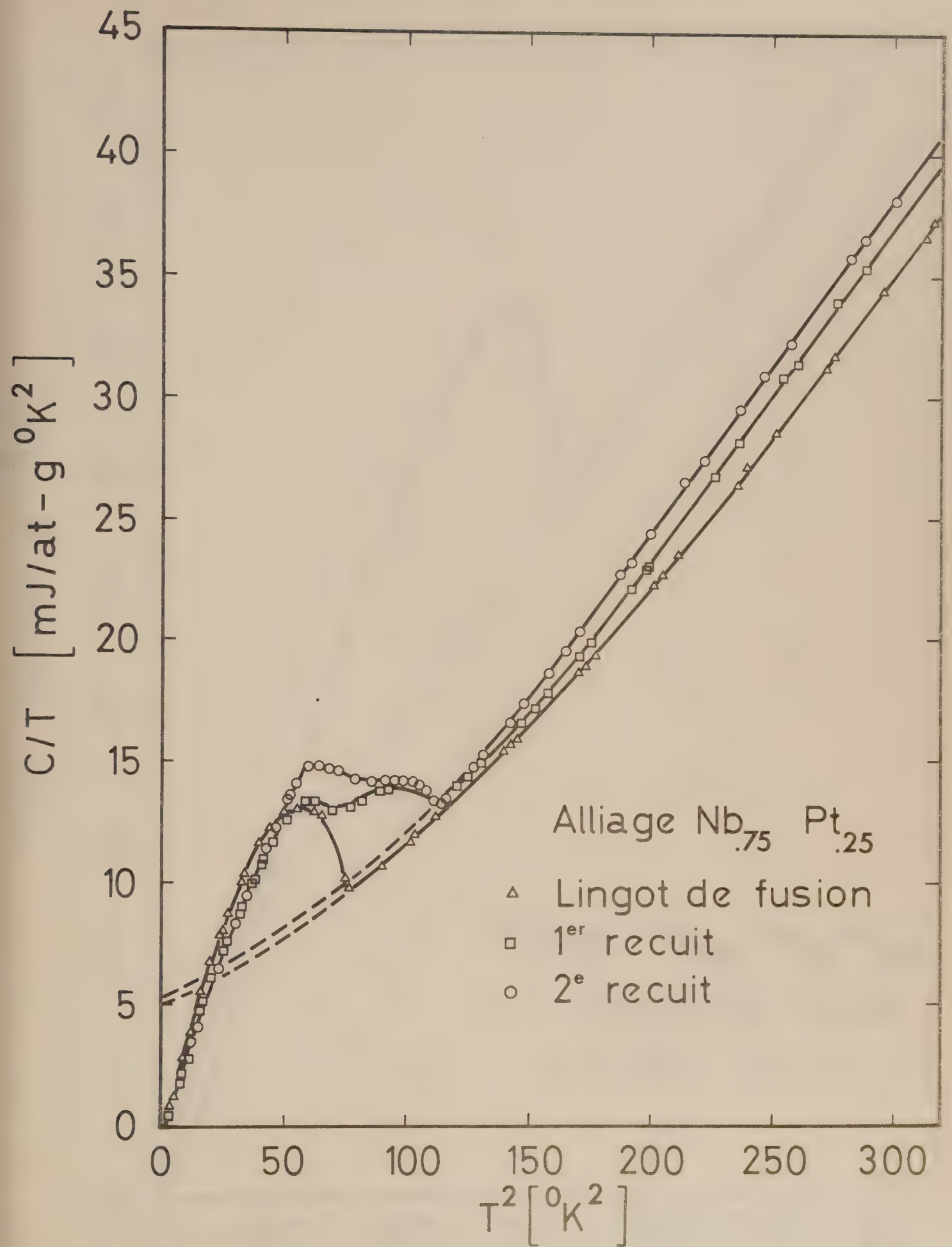


Figure 3

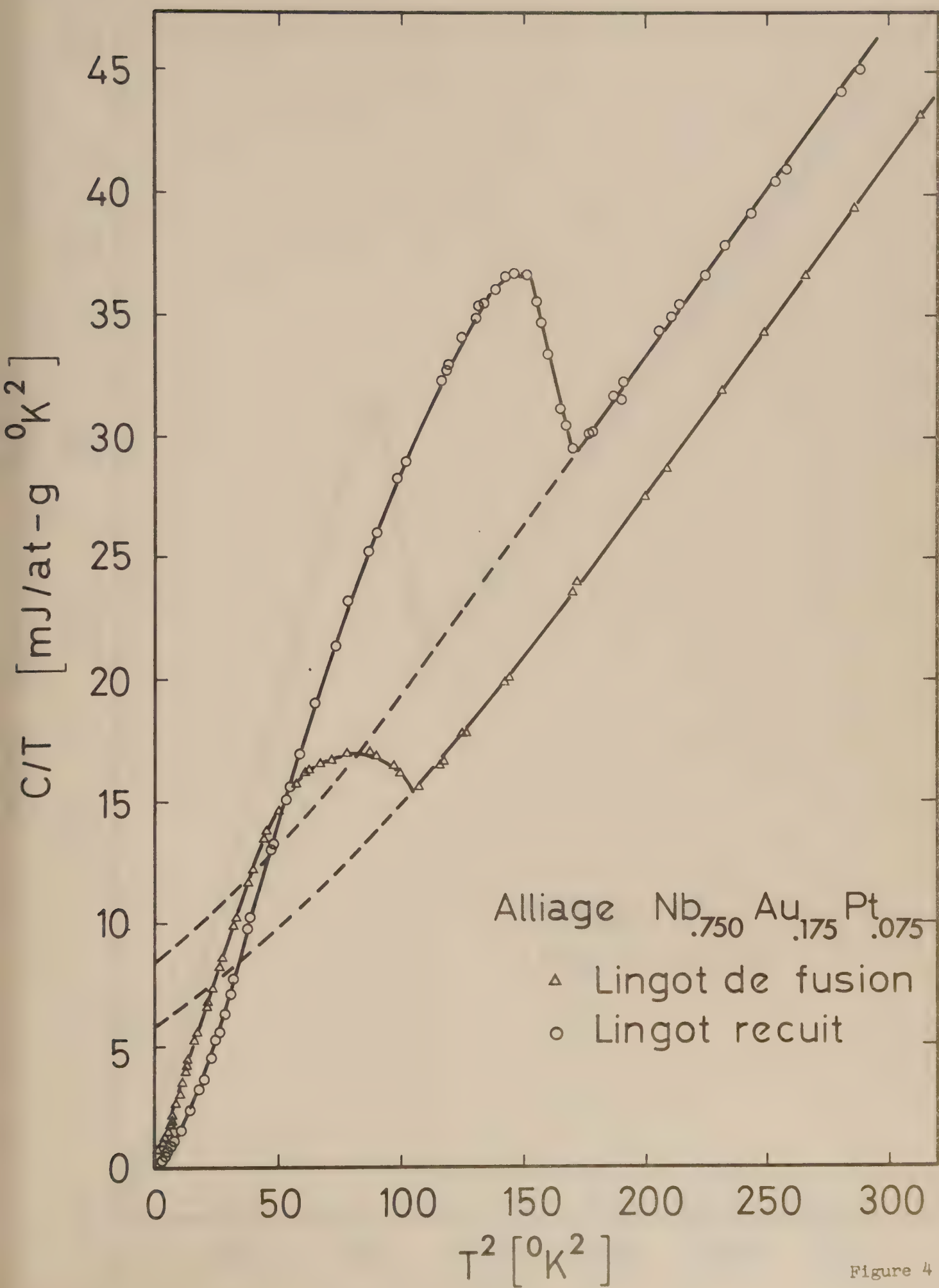


Figure 4

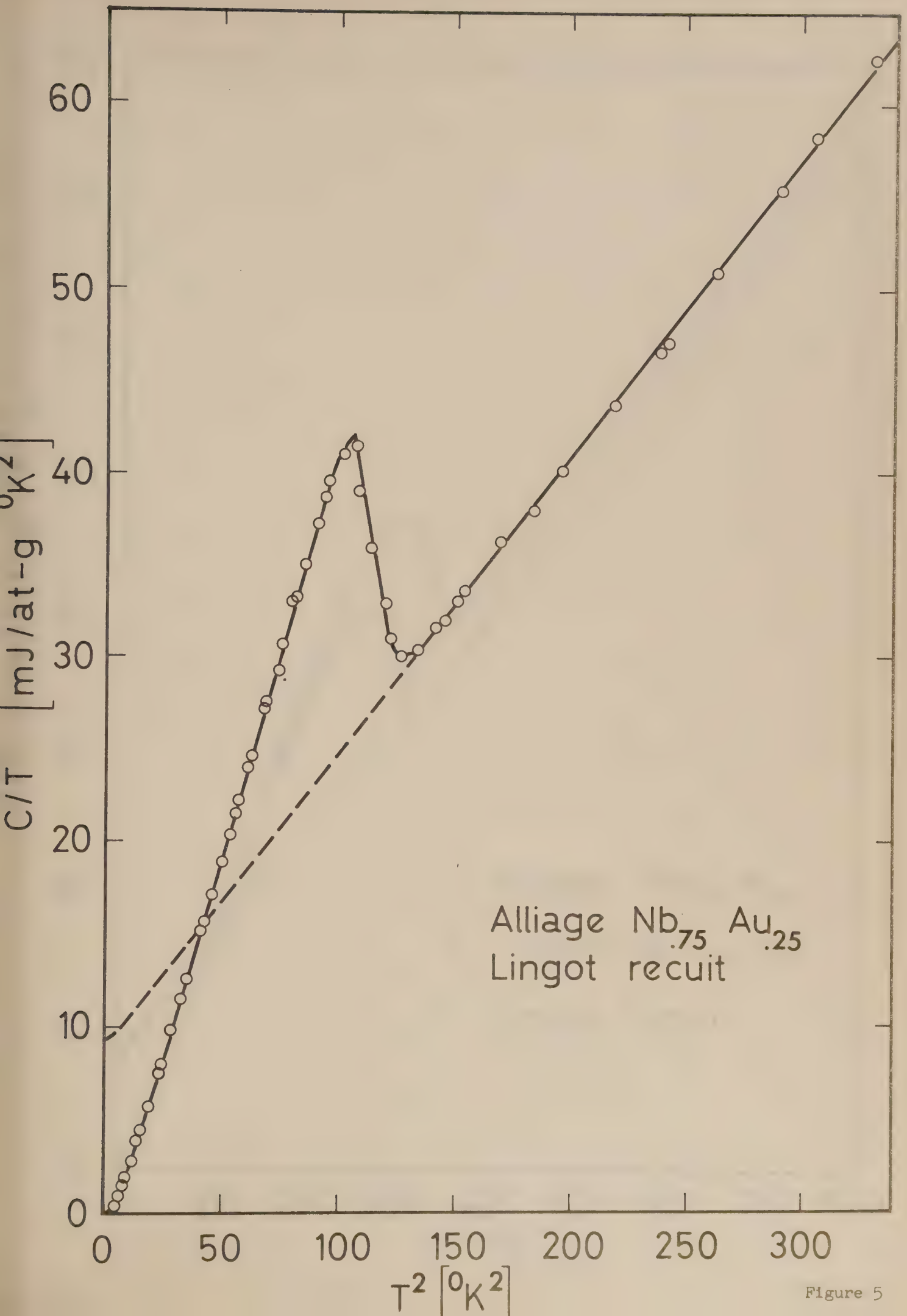


Figure 5

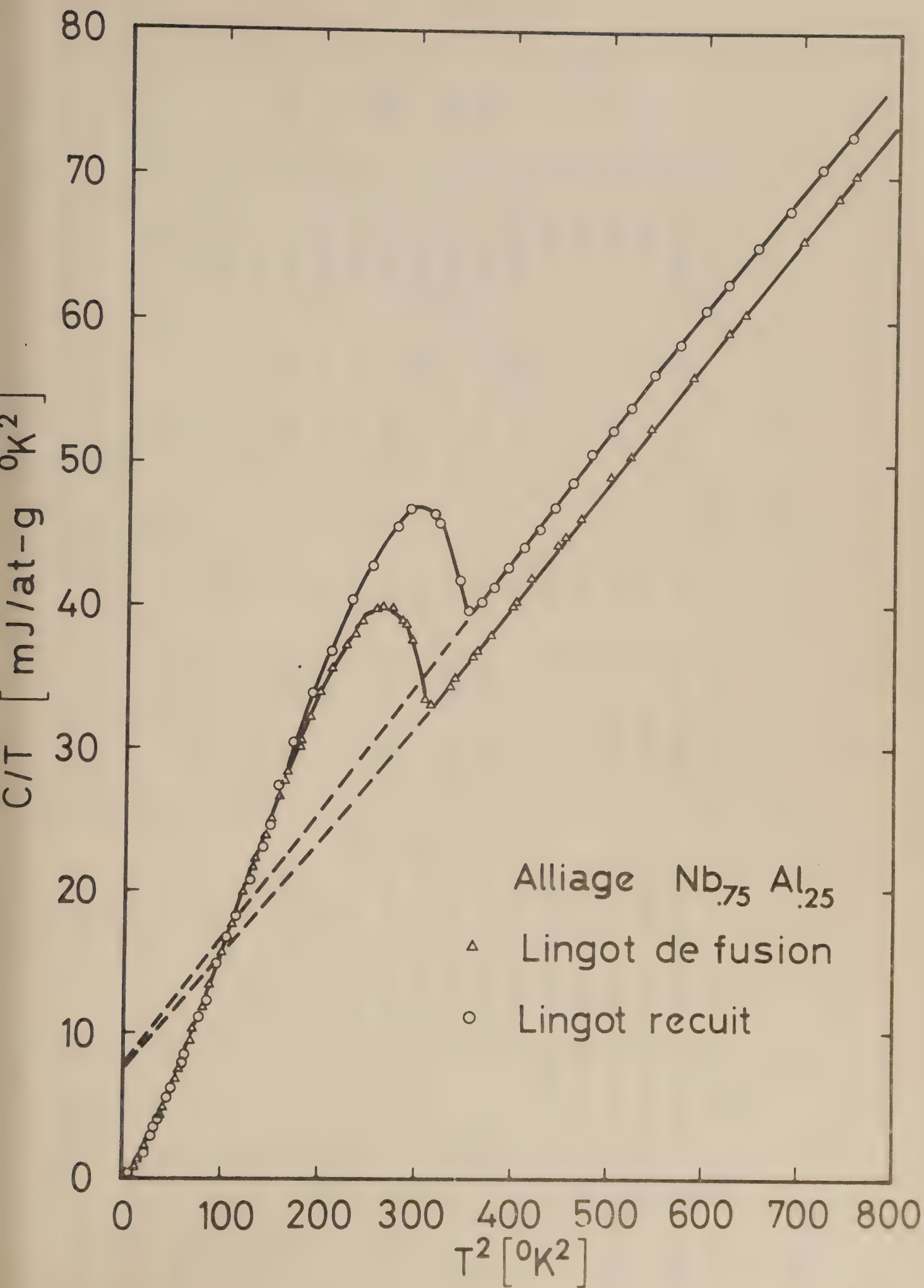


Figure 6

Système $A_{1-\beta}B_\beta$	Concentration atomes B β [% at]	Traitement thermique	Constante réticulaire a [Å]	Température de transition $\frac{1}{T_c}$ [°K]	Chaleur spécifique électronique γ [mJ/at-g °K ²]	Température de Debye θ_0 [°K]	Corrélation entre tem de recuit et supracond t_{Rm} [°C] T_{cm} [°K]
Nb-Rh	25.0	120h. à 1180°C	5.137 ± 0.002	2.40	2.60 ± 0.01	398 ± 5	
Nb-Cs	25.0	2h. à 1500°C	5.131 ± 0.002	0.96	2.34 ± 0.01	378 ± 5	
Nb-Ir	25.0	Lingot de fusion	5.135 ± 0.003	1.63	2.13 ± 0.01	409 ± 8	
Nb-Pt	25.0	Lingot de fusion	5.155 ± 0.003	8.45	4.83 ± 0.08	350 ± 20	10.5
"	25.0	120h. à 900°C		9.1	5.25 ± 0.10	350 ± 20	
"	25.0	120h. de 1400 à 900°C		9.8	5.36 ± 0.10	350 ± 20	
Nb-(Pt-Au)	7.5 + 17.5	Lingot de fusion	5.196 ± 0.003	9.0	5.80 ± 0.10	300 ± 20	12.45
"	7.5 + 17.5	170h. de 1400 à 750°C		12.7	8.54 ± 0.12	300 ± 20	
Nb-Au	25.0	20h. à 1050°C	5.211 ± 0.006	10.8	9.3 ± 0.4	280 ± 20	11.2
Nb-Al	25.0	Lingot de fusion	5.181 ± 0.005	17.4	7.89 ± 0.15	300 ± 10	18.8
"	25.0	90h. à 750°C		18.3	8.05 ± 0.15	280 ± 10	
"	25.0 (réf.6)	Lingot de fusion		17.25	7.94	290	
"	25.0 (réf.6)	recuit à 700°C		18.55	7.52	290	
Nb-Sn	25.0 (réf.5)	fritté à 1700°C	5.2889	18.	13.1	228	
"	20.0 (réf.5)	fritté à 1700°C	5.2830	8.	6.	307	
Nb-Sb	17.0 (réf.7)	Lingot de fusion	5.265 ± 0.005	2.00	2.95 ± 0.05	345 ± 5	

Table 2

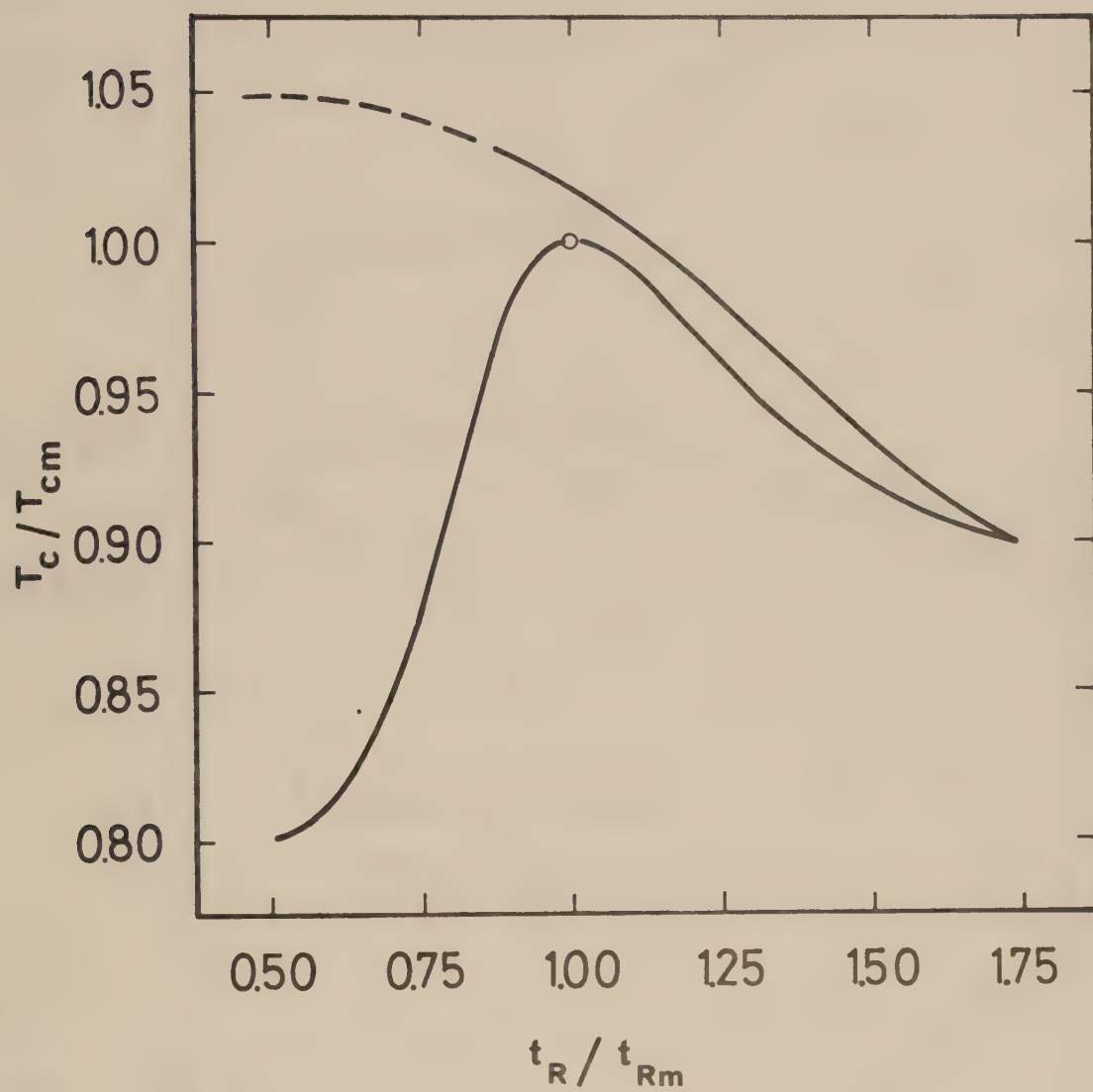


Figure 7

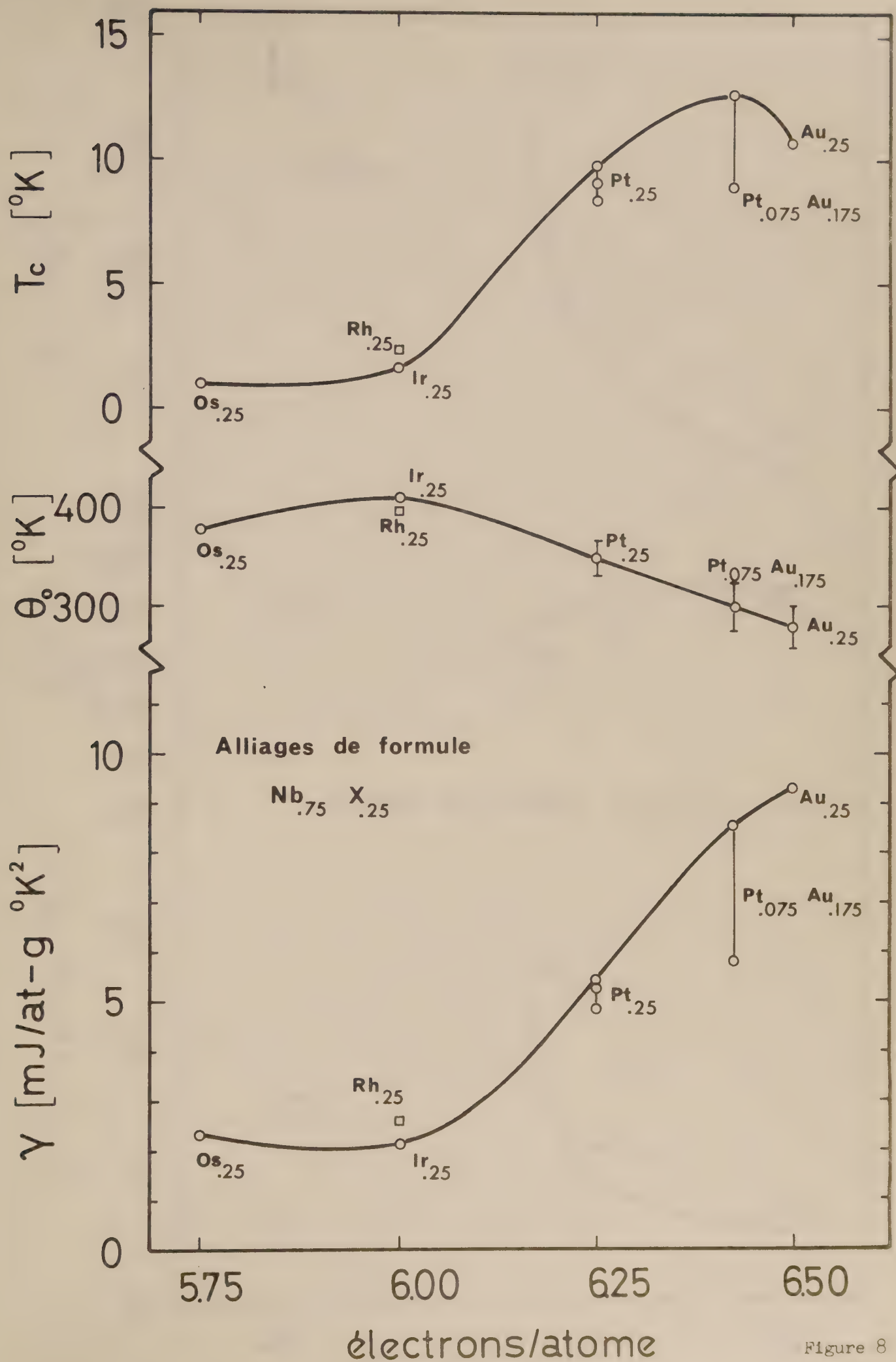


Figure 8

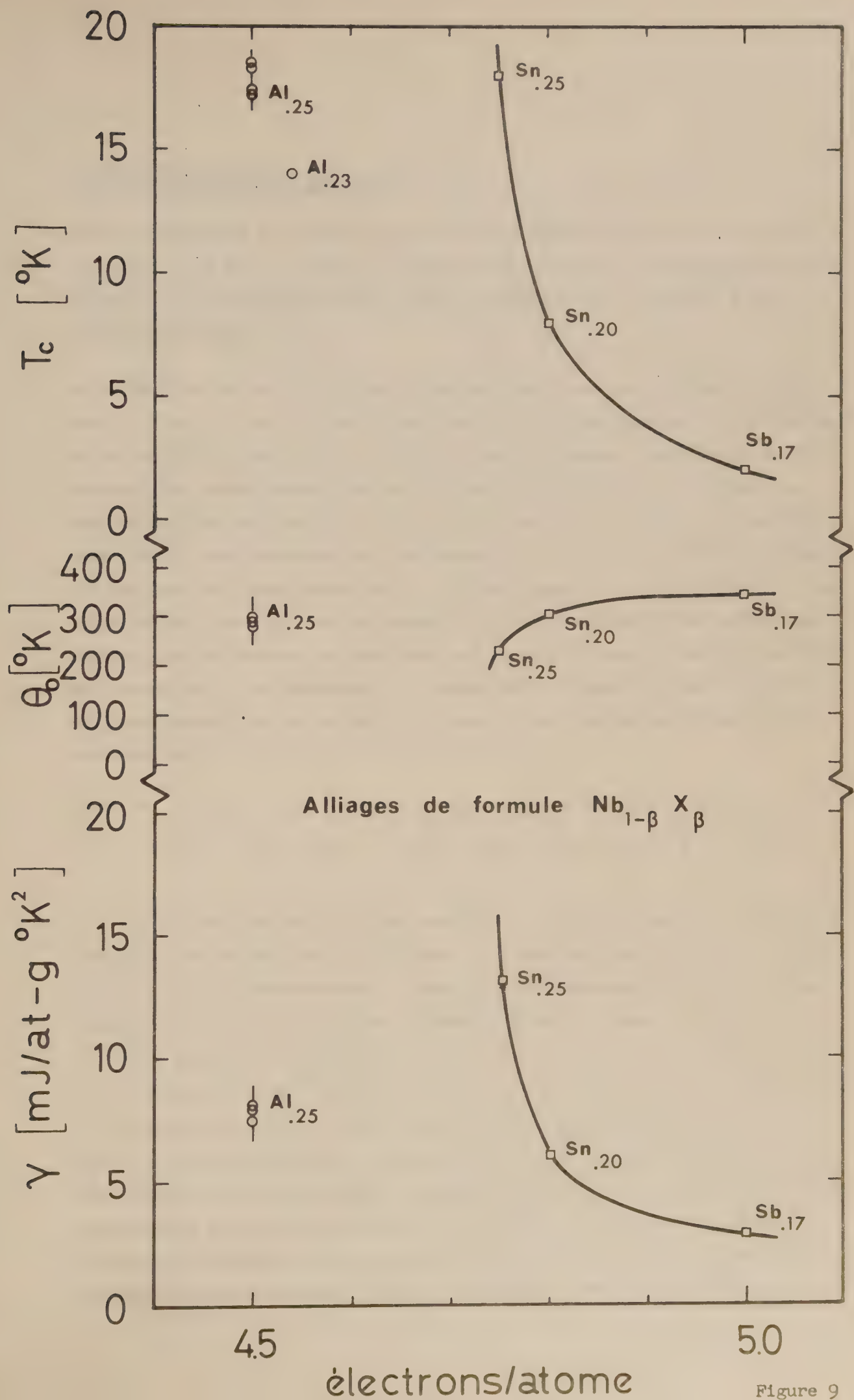


Figure 9

Alliages Al5 à base de vanadium

Dans les alliages de vanadium avec un autre élément de transition (fig. 10, 11, 12, 13, 14 et 15, table 3), nous avons pu mettre en évidence de manière concrète la corrélation entre l'ordre cristallin et la densité d'états électronique (réf. 9).

On obtient cette corrélation en observant que, dans les alliages $V_{1-\beta}X_\beta$ avec $X = Os, Ir, Pt, Au$, la chaleur spécifique électronique γ^* mesurée pour un échantillon ayant un $\beta > 0.25$ est systématiquement inférieure à celle obtenue dans cette série pour un alliage stoechiométrique de même concentration électronique (fig. 16). Ce fait amène à comparer les chaleurs spécifiques électroniques avec un paramètre r_a décrivant l'ordre cristallin sur les chaînes constituées par le 75% des sites de la structure Al5. Nous avons montré (réf. 9) que ce paramètre r_a , égal au taux d'occupation des chaînes par les atomes de vanadium, est essentiellement déterminé par la concentration β , sa dépendance du paramètre de Bragg-Williams S pouvant être considérée, du moins pour nos échantillons, comme un facteur de correction; ainsi:

$$r_a = \begin{cases} 1 - \beta(1 - S) & \text{pour } \beta \leq 0.25 \\ \frac{4}{3}(1 - \beta) - \frac{1}{3}(1 - \beta)(1 - S) & \text{pour } \beta \geq 0.25 \end{cases}$$

Pour la plupart des échantillons examinés, on peut estimer avec une bonne précision les valeurs de S simplement en comparant les conditions de préparation et les températures de transition supraconductrice de nos échantillons avec celles d'alliages du même type dont le degré d'ordre a été déterminé par diffractométrie (réf. 10, 11, 12, 13, et 14, table 4, fig. 17). Sur la figure 18 nous reportons, en fonction du nombre d'électrons par atome, les valeurs des chaleurs spécifiques électroniques γ^* des échantillons mesurés, et nous indiquons en indice le paramètre S considéré. Dans cette même figure, nous avons essayé de tracer le graphe de la chaleur spécifique électronique en fonction du nombre d'électrons par atome, ceci pour les alliages de vanadium et d'un élément 5d pour les cas où les sites a sont occupés uniquement par des atomes de vanadium. Ayant ainsi défini un $\gamma_o^*(V-5d)$

"idéal", nous avons porté dans la figure 19 le rapport δ/γ_0 en fonction du paramètre r_a .

La figure 19 met en évidence la corrélation étroite existant entre la densité d'états électroniques et le degré d'ordre cristallin des alliages Al5 de vanadium avec un élément 5d. Il est remarquable que cette corrélation ne dépende pas du nombre d'électrons par atome, ni du fait que le désordre peut provenir soit d'un traitement thermique adéquat, soit d'une déviation de la concentration stoechiométrique. Il faut également noter l'importance du désordre cristallin pour la densité d'états électroniques: pour $r_a = 0.93$, donc en ayant remplacé un atome de vanadium sur 14 par un élément de valence différente, on trouve que la densité d'états totale est réduite de 50%. Si l'on admet comme pour les alliages de niobium avec un autre élément de transition, que le niveau de Fermi est proche d'une pointe de densité d'état, on peut montrer (réf. 17) que la situation décrite ci-dessus est expliquée soit par les calculs effectués par Jones (réf. 4), soit, dans le cadre du modèle linéaire de Labbé-Friedel, en considérant des chaînes d'atomes de vanadium perturbées par d'autres atomes (réf. 18).

Pour les alliages avec un élément 4d, il faut noter que le $V_{.75}Pd_{.25}$ est très désordonné, $S = 0.69$, il en résulte que si la corrélation $\delta/\gamma_0 = f(r_a)$, trouvée pour les alliages de vanadium avec un élément de la série 5d, est aussi valable pour les alliages avec des éléments 4d, la densité d'états électroniques du $V_{.75}Pd_{.25}$ ordonné doit être le double de la valeur mesurée. Sur la base de ce raisonnement on obtient pour la densité d'états idéale relative aux alliages de vanadium avec un élément 4d la courbe $\gamma_0(V - 4d)$ de la figure 18. De manière analogue, nous pouvons représenter la densité d'états hypothétique relative aux alliages avec un élément 3d.

En ce qui concerne maintenant les alliages Al5 de vanadium avec un élément qui n'est pas un métal de transition, nous avons effectués des mesures de chaleur spécifique dans des alliages contenant du Si, Ge et Sn. Pour ces mesures, et particulièrement celle du $V_{.75}Si_{.25}$, nous avons tout d'abord un problème d'interprétation à résoudre. En effet d'après Barisic (réf. 8) le $V_{.75}Si_{.25}$ est un composé haute température en ce sens que sa chaleur spécifique électronique est donnée par la loi d'équipartition de Boltzmann. Autrement dit, le développement basse température $C = \gamma T + \alpha T^3$ de la chaleur

spécifique totale doit être remplacé par l'expression

$$C = C_{Ne} + \alpha T^3$$

où pour le réseau α est toujours la même expression permettant de calculer la température de Debye, mais où maintenant C_{Ne} est une constante donnant le nombre Q des électrons contenus dans la sous-bande:

$$C_{Ne} = \frac{1}{2} R Q \quad (R = \text{const. des gaz parfaits})$$

Bien qu'une telle interprétation soit à considérer avec prudence, nous tenterons de la réaliser dans le système binaire $V_{1-\beta}Si_\beta$. Dans ce système on détermine graphiquement (fig. 20) les valeurs de C_{Ne} pour les concentrations β correspondant à nos mesures de chaleur spécifique ($V_{.75}^{Si.25}$ et $V_{.799}^{Si.201}$) et à celles effectuées par Bonnerot (réf. 19 et 20). Les résultats de cette interprétation sont indiqués dans la table 5. Pour le $V_{.799}^{Si.201}$, le graphe $C = f(T^3)$ présente une concavité toujours négative; on en conclut que cet échantillon ne satisfait pas un développement "haute température", et l'on calcule sa densité d'état $N(0)$ au niveau de Fermi $E_F = 0$ à l'aide du développement habituel:

$$C = \gamma T + \alpha T^3 \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N_A \cdot N(0)$$

Si la contribution principale à la densité d'états est donnée par une sous-bande du type Labbé-Friedel de largeur $W \simeq 3$ eV, on peut trouver pour le $V_{.799}^{Si.201}$ le nombre d'électrons remplissant la sous-bande à l'aide de la relation (réf. 21):

$$N(0) = \frac{Z}{\pi W} \frac{1}{\sin \pi Q/Z}$$

où Z est la dégénérescence orbitale et de spin de cette sous-bande en indiquant ici cette dégénérescence par atome de la formule $V_{1-\beta}Si_\beta$, il faut prendre $Z = 3$ (alors que $Z = 4$ par atome de vanadium sur les chaînes de la structure Al5).

Inversément, pour les autres échantillons de $V_{1-\beta}Si_\beta$, cette relation permet de calculer à partir de Q la valeur de la densité d'états $N(0)$.

A première vue il ne semble pas avoir de relation simple entre le facteur de remplissage Q de la sous-bande et le nombre e/a d'électrons par atome (fig. 21). Toutefois il faut remarquer que les échantillons ayant un $\beta > 25\%$ ont une structure cristalline en tout cas désordonnée par le fait que les chaînes de vanadium sont incomplètes. Autrement dit, on peut admettre que, pour des échantillons bien ordonnés, le facteur Q soit une fonction simple du nombre e/a , d'où la droite de la figure 21. Dans la figure 22 nous avons alors tracé la courbe de la densité d'états du type Labbé-Friedel correspondant à cette droite et pour une largeur de bande $W = 3$ eV. Cette courbe tend à expliquer les différences entre nos mesures et celles de Bonnerot simplement en invoquant des questions d'ordre cristallin (N.B. l'échantillon $V_{.714}Si_{.286}$ est certainement hors du domaine d'existence de la phase Al_5 , voir réf. 22).

Cependant, pour justifier une telle interprétation il faudrait disposer d'un grand nombre de mesures de chaleur spécifique sur des échantillons dont la composition serait parfaitement connue, de même que le degré d'ordre cristallin. En effet, on se rend compte que le modèle de Labbé-Friedel, si simple qu'il soit, contient un grand nombre d'inconnues telles que par exemple: la largeur de chacune des sous-bandes d ; la forme, le remplissage des bandes s relatives aux atomes de vanadium et de silicium, ainsi que l'influence du désordre cristallin sur la forme et le remplissage de ces bandes et sous-bandes. D'autre part, on devrait également faire sur ces échantillons des mesures précises de la susceptibilité magnétique afin de tâcher de mettre en évidence les températures de dégénérescence de l'ordre de $20^\circ K$ qui sont nécessaires aux développements "haute température" de la chaleur spécifique.

Toutes ces considérations montrent l'aléa d'un tel développement, aussi nous ne voulons pas nous hasarder plus en avant dans cette voie et nous préférons interpréter maintenant nos mesures des $V_{.75}Si_{.25}$, $V_{.799}Si_{.201}$, $V_{.75}Ge_{.25}$ et $V_{.75}Sn_{.25}$ selon la méthode habituelle (fig. 23, 24, 25 et 26). Les valeurs de la chaleur spécifique γ et de la température de Debye θ_0

ainsi obtenues sont indiquées dans la table 6. A ces résultats nous avons encore adjoint ceux de Junod et al. relatifs à un $V_{.753}Sb_{.247}$ (réf. 7) ainsi que ceux de deux mesures de Staudenmann et al. dans le système V-Ga (réf. 23).

Les valeurs de γ, θ_0 et T_c reportées en fonction du nombre e/a d'électrons par atome (fig. 27) montrent l'existence d'une bande rigide valable pour les alliages à base de Ga, Ge, Sn et Sb, avec une pointe de densité d'états électroniques vers le $V_{.75}Ga_{.25}$. Pour ces alliages les températures T_c de la transition supraconductrice reflètent ce comportement. Les valeurs de γ et T_c obtenues dans le système V-Si peuvent s'expliquer en admettant que le nombre d'électrons par atome calculé pour les alliages de ce système n'exprime pas correctement le remplissage de la bande indiquée ci-dessus; plus précisément, tout se passe comme si l'on devait admettre pour le silicium trois électrons de valence au lieu de quatre.

Notons encore que la chaleur spécifique du $V_{.75}Si_{.25}$ à l'état normal présente une discontinuité de pente à $T_m \simeq 21.4^\circ K$. Cette température est en bon accord avec la température de la transformation dite "martensitique" souvent observée dans cet alliage (réf. 24). Pour les températures comprises entre T_c et T_m nous avons donc mesuré la chaleur spécifique de la phase tétragonale et, compte-tenu de l'entropie, l'extrapolation de ces mesures vers $T \rightarrow 0$ fournit les paramètres γ^* et θ_0 de cette phase tétragonale:

$$\left(\frac{C}{T}\right)_{\text{tétrag}} = 15.09 + 3.12 \cdot 10^{-2} T^2 - 0.33 \cdot 10^{-4} T^4 \quad (\text{en mJ } ^\circ K^{-2} \text{ at } -g^{-1})$$

Les mesures entre T_m et $30^\circ K$ permettent d'obtenir les paramètres de la phase cubique Al5. Pour effectuer l'extrapolation vers $T \rightarrow 0$ nous avons tenu compte de l'entropie jusqu'à T_m et nous avons supposé que s'il y avait une chaleur latente de changement de phase, celle-ci serait négligeable; ainsi:

$$\left(\frac{C}{T}\right)_{\text{cubique}} = 17.06 + 0.569 \cdot 10^{-2} T^2 + 0.132 \cdot 10^{-4} T^4 \quad (\text{en mJ } ^\circ K^{-2} \text{ at } -g^{-1})$$

Les variations de la température de Debye, $\theta(T)$, correspondant à ces deux extrapolations sont représentées dans la figure 28, de même que les valeurs de θ tirées des mesures de la vitesse du son d'après Testardi et al. (réf. 25). On voit ainsi qu'à basse température, en phase cubique, l'échantillon $V_{.75}Si_{.25}$ serait de plus en plus dur et que sa température de Debye à $0^\circ K$ serait

égale à celle trouvée pour le $\text{Cr}_{.75}\text{Si}_{.25}$ (réf. 17). Ce comportement obtenu pour la phase cubique serait très semblable à la variation de $\theta(T)$ calculée à partir de la vitesse du son dans le $\text{V}_{.75}\text{Ge}_{.25}$ (réf. 26), alliage de structure toujours cubique. Mais en fait, à $T_m \simeq 21.4^\circ\text{K}$ le $\text{V}_{.75}\text{Si}_{.25}$ change de phase et l'on observe plutôt un ramolissement lorsque $T \rightarrow 0$. On peut remarquer que le changement de phase a lieu à la température pour laquelle la structure cubique a de nouveau atteint la dureté qu'elle avait à 300°K .

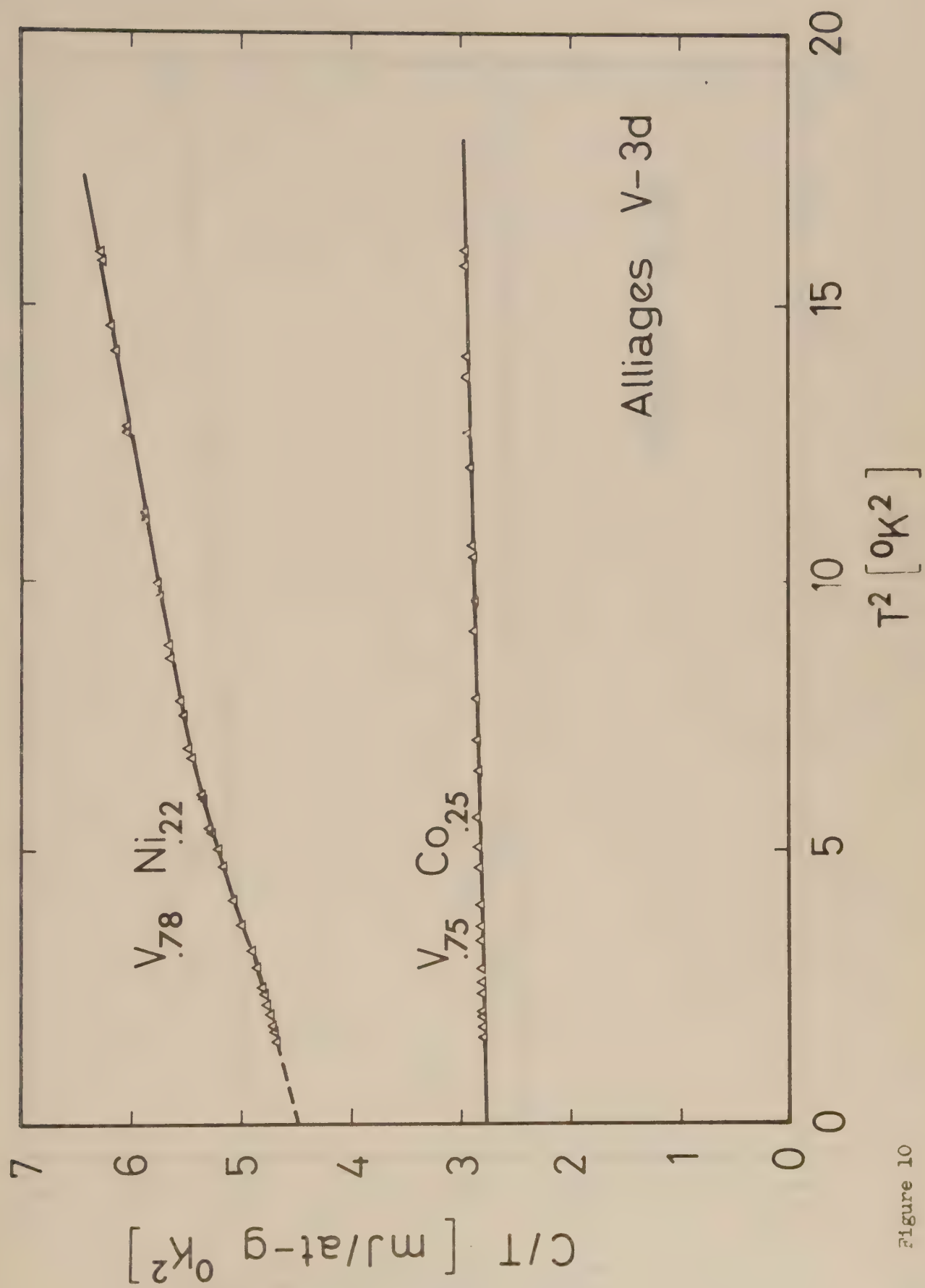


Figure 10

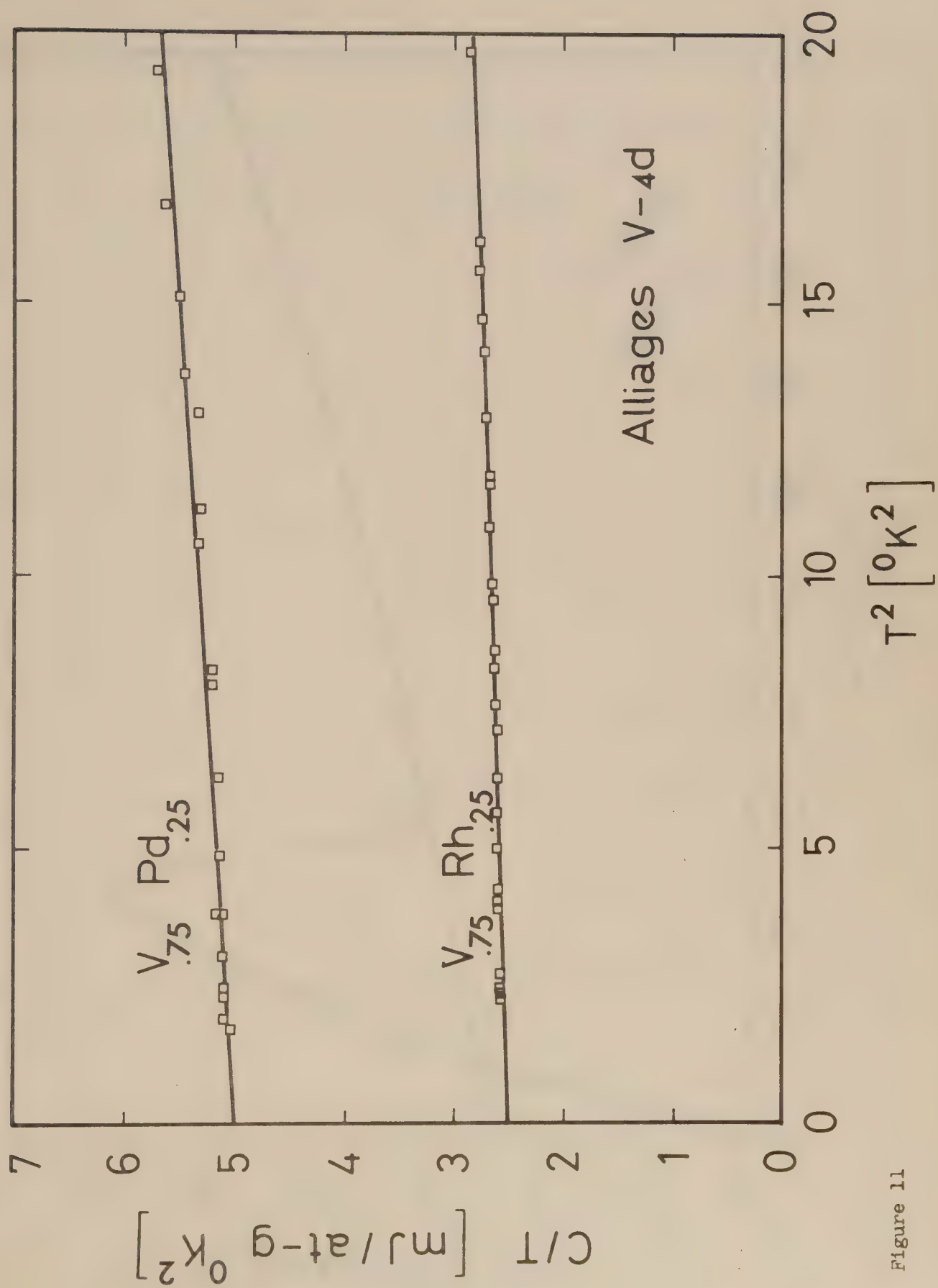


Figure 11

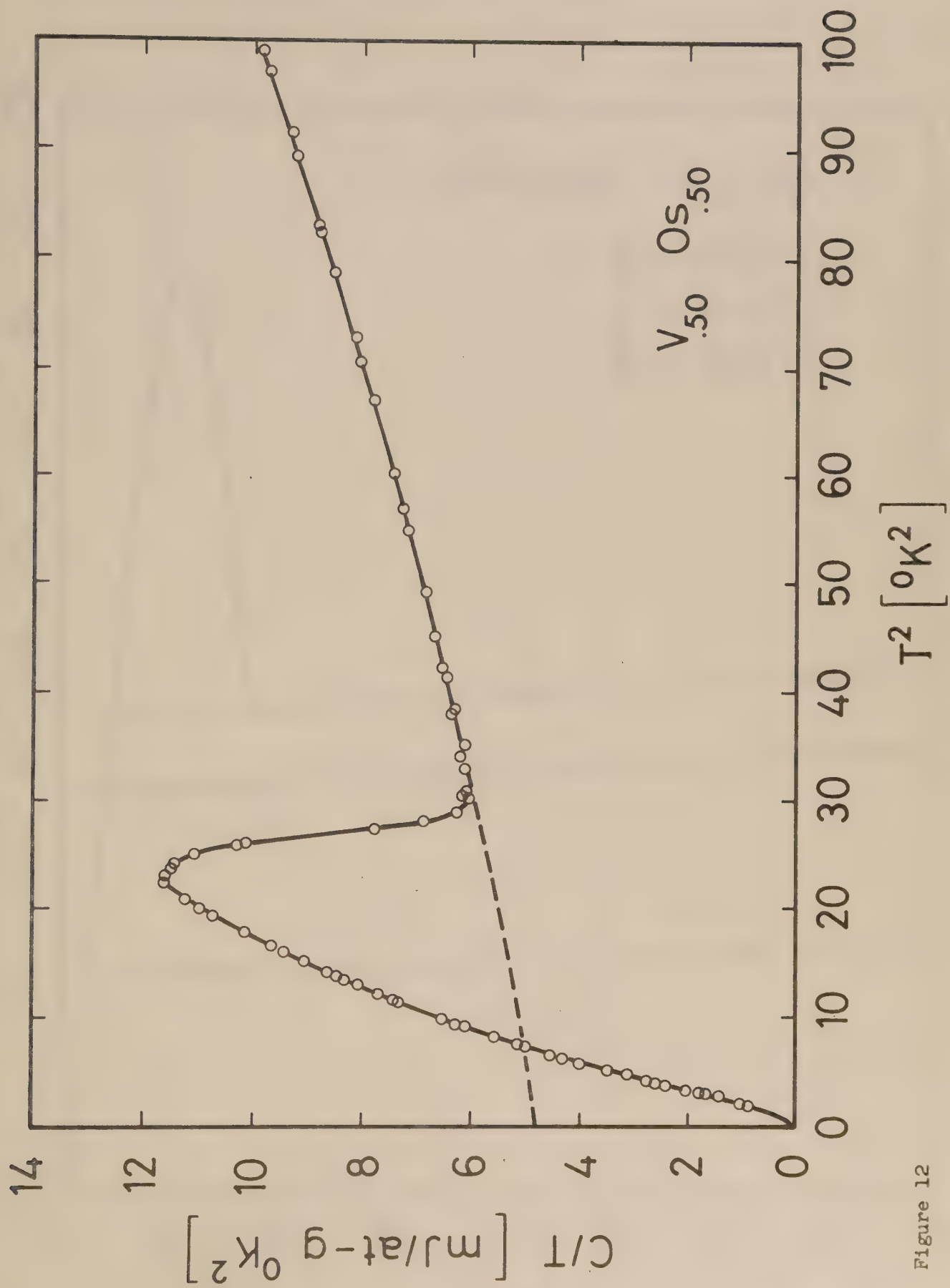


Figure 12

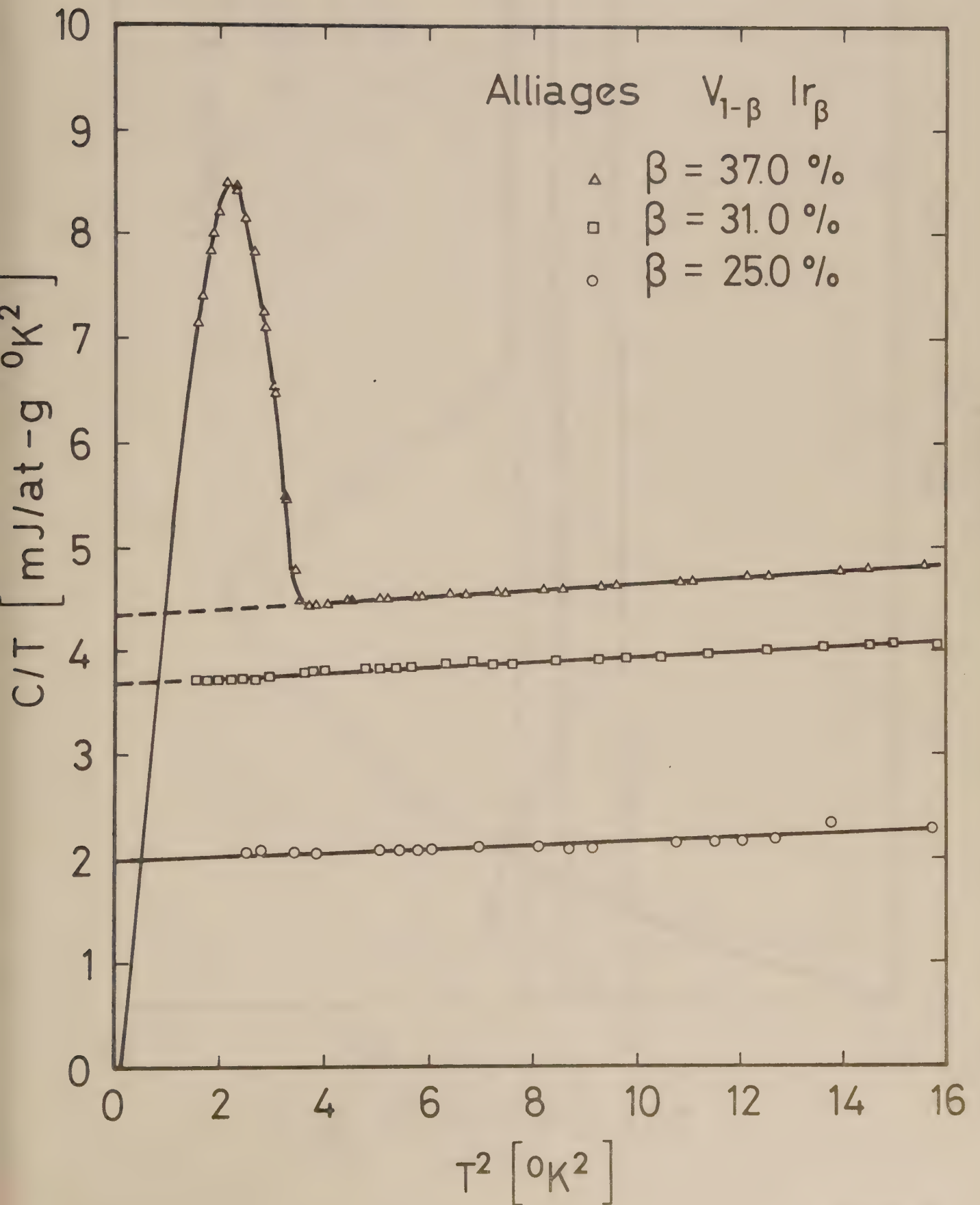


Figure 13

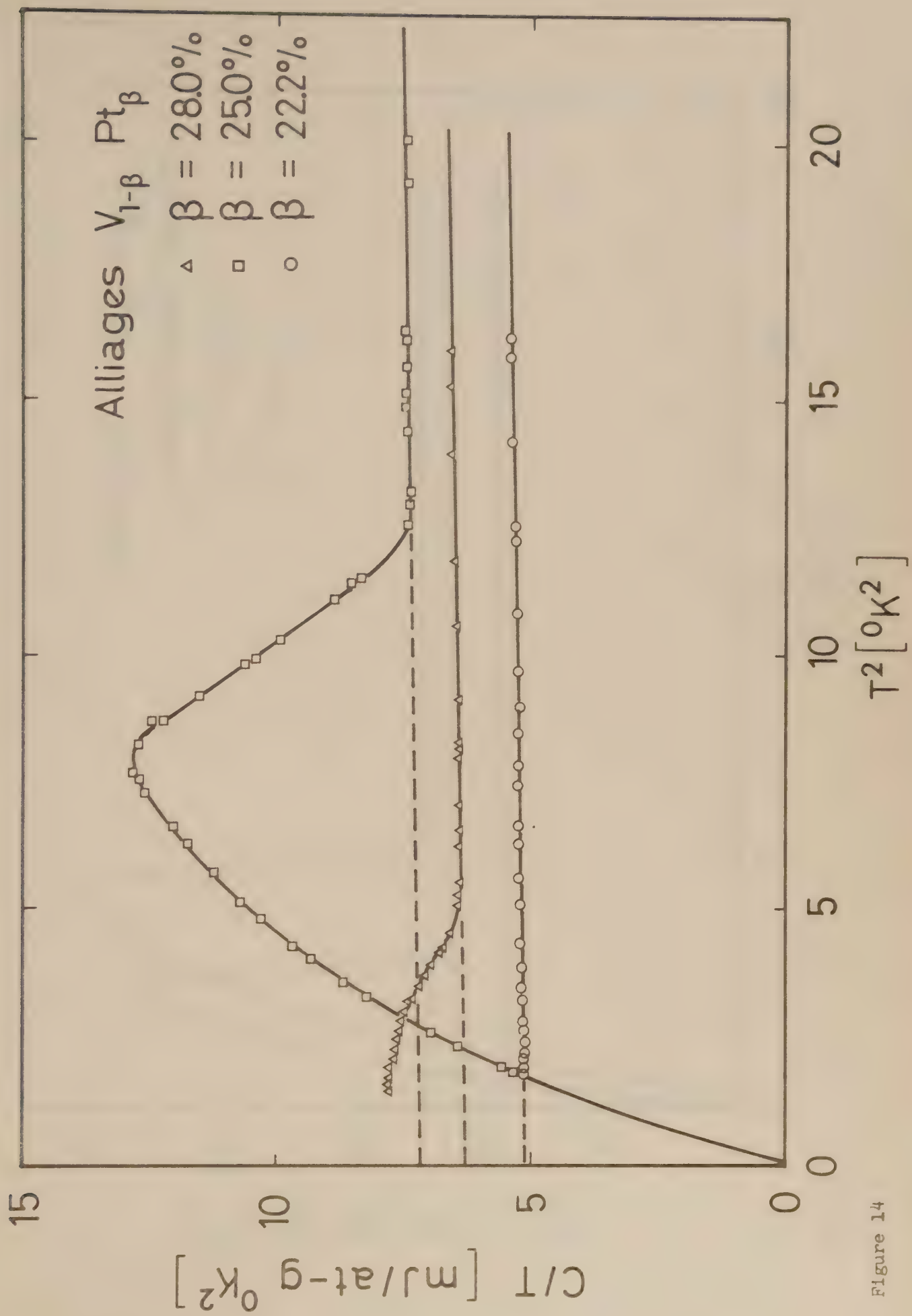


Figure 14

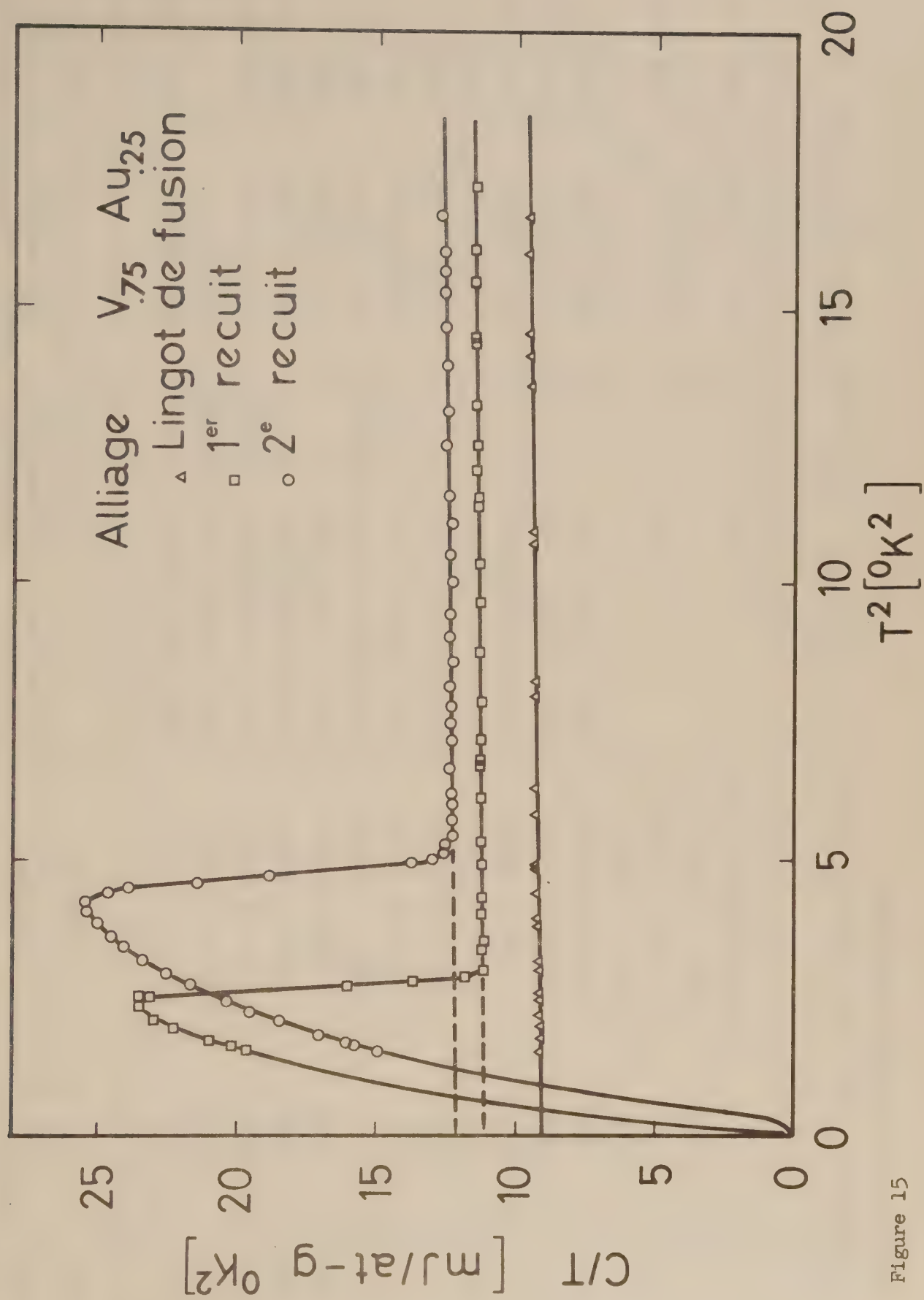


Figure 15

Système $A_{1-\beta}B_\beta$	Concentration atomes B β [% at]	Traitement thermique	Constante réticulaire a [Å]	Température de transition $\overline{T_c}$ [°K]	Chaleur spécifique électronique γ [mJ/at-g °K ²]	Température de Debye θ_0 [°K]
V-Co	25.0	400 h. à 800°C	4.688 ± 0.003	<0.015 (réf.13)	2.78 ± 0.01	560 ± 15
V-Ni	22.0*	310 h. à 820°C	4.708 ± 0.001	0.35 (réf.11)	4.5 ± 0.2	
V-Rh	25.0	75 h. à 1050°C	4.785 (réf.10)	<0.015 (réf.13)	2.51 ± 0.05	485 ± 10
V-Pd	25.0	75 h. à 1050°C	4.825 (réf.10)	0.08 (réf.11)	5.00 ± 0.05	400 ± 15
V-Os	50.0	Lingot de fusion	4.808 ± 0.003	5.15	4.76 ± 0.02	385 ± 5
V-Ir	25.0	75 h. à 1050°C	4.788 (réf.10)	<0.015 (réf.13)	1.97 ± 0.05	460 ± 10
"	31.0	Lingot de fusion	4.792 ± 0.002	0.91	3.67 ± 0.02	414 ± 7
"	37.0	Lingot de fusion	4.789 ± 0.003	1.71	4.34 ± 0.01	395 ± 5
V-Pt	22.2	Lingot de fusion	4.817 ± 0.002	0.98	5.15 ± 0.02	475 ± 10
"	25.0	75 h. à 1050°C	4.817 (réf.10)	3.20	7.19 ± 0.10	511 ± 20
"	28.0	Lingot de fusion	4.825 ± 0.004	1.50	6.32 ± 0.03	471 ± 10
V-Au	25.0	Lingot de fusion	4.882 ± 0.003	~0.80	9.03 ± 0.05	379 ± 15
"	25.0	120 h. à 1000°C				
"		et 120 h. à 850°C		1.60	11.10 ± 0.05	398 ± 20
"	25.0	200 h. à 600°C et refroidissement lent		2.20	12.11 ± 0.05	387 ± 20

* L'échantillon V.₇₈Ni.₂₂ ne comprenait qu'environ 80% de phase A 15, d'où la grande incertitude sur les paramètres de la chaleur spécifique.

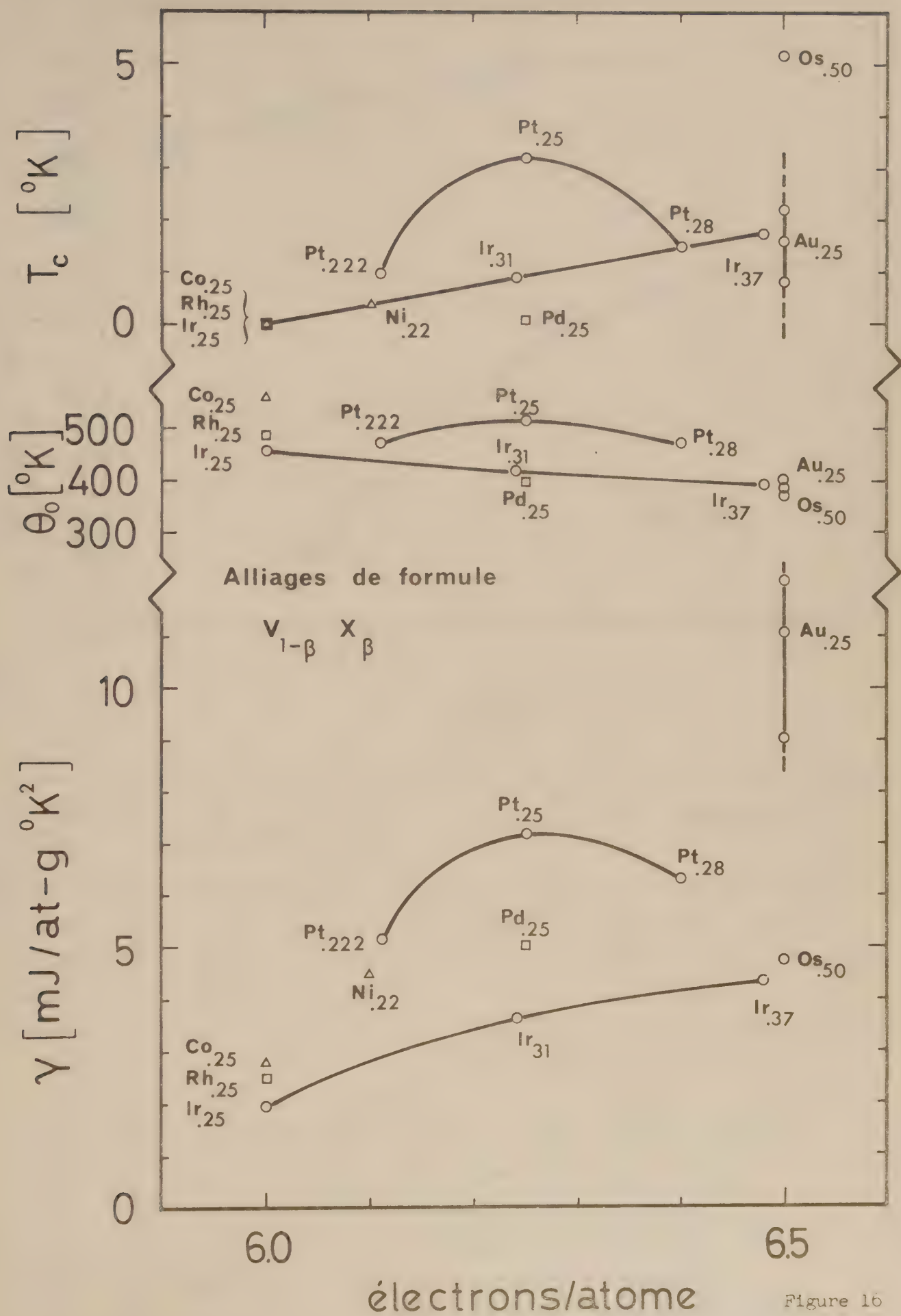
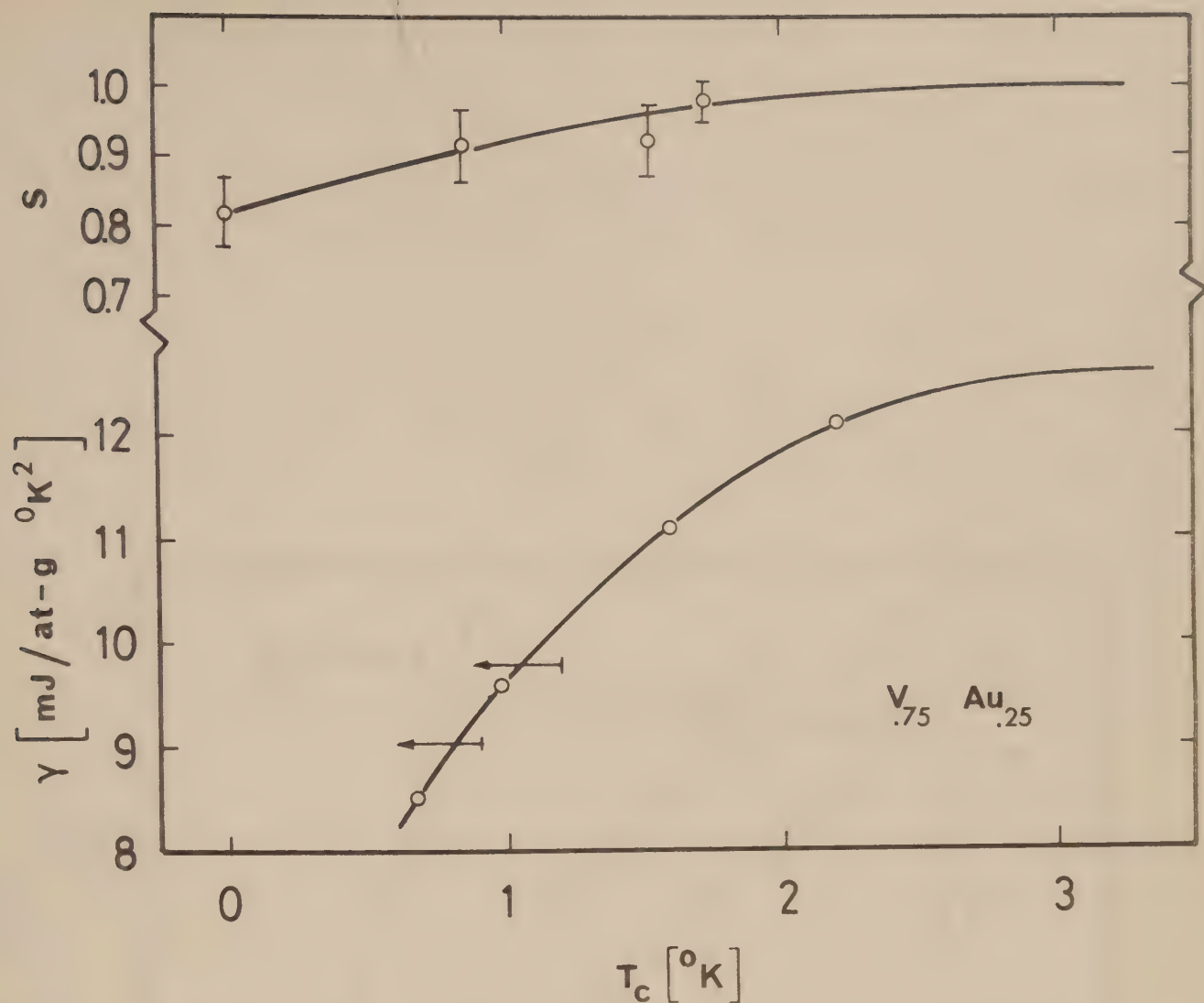


Figure 16



T_c [$^\circ\text{K}$]	γ [$\text{mJ/at-g } ^\circ\text{K}^2$]	Θ [$^\circ\text{K}$]	S	Références
<0.015			0.82	Hein et al. (réf. 14)
0.68	8.5	311		Geballe et al. (réf. 15)
~0.80	9.03	380		ce travail
0.85			0.92	Hein et al. (réf. 14)
0.86			0.92	Hein et al. (réf. 14)
0.98	9.6	311		Geballe et al. (réf. 15)
~1.06	9.8	350		Heiniger (réf. 16)
1.52			0.92	Hein et al. (réf. 14)
1.60	11.10	400		ce travail
1.73			0.98	Hein et al. (réf. 14)
2.20	12.11	390		ce travail
3.15				Hein et al. (réf. 14)

Fig. 17 & Table 4. Corrélation entre la chaleur spécifique électronique γ , le facteur d'ordre S et la température de transition T_c des alliages $\text{V}_{.75}\text{Au}_{.25}$

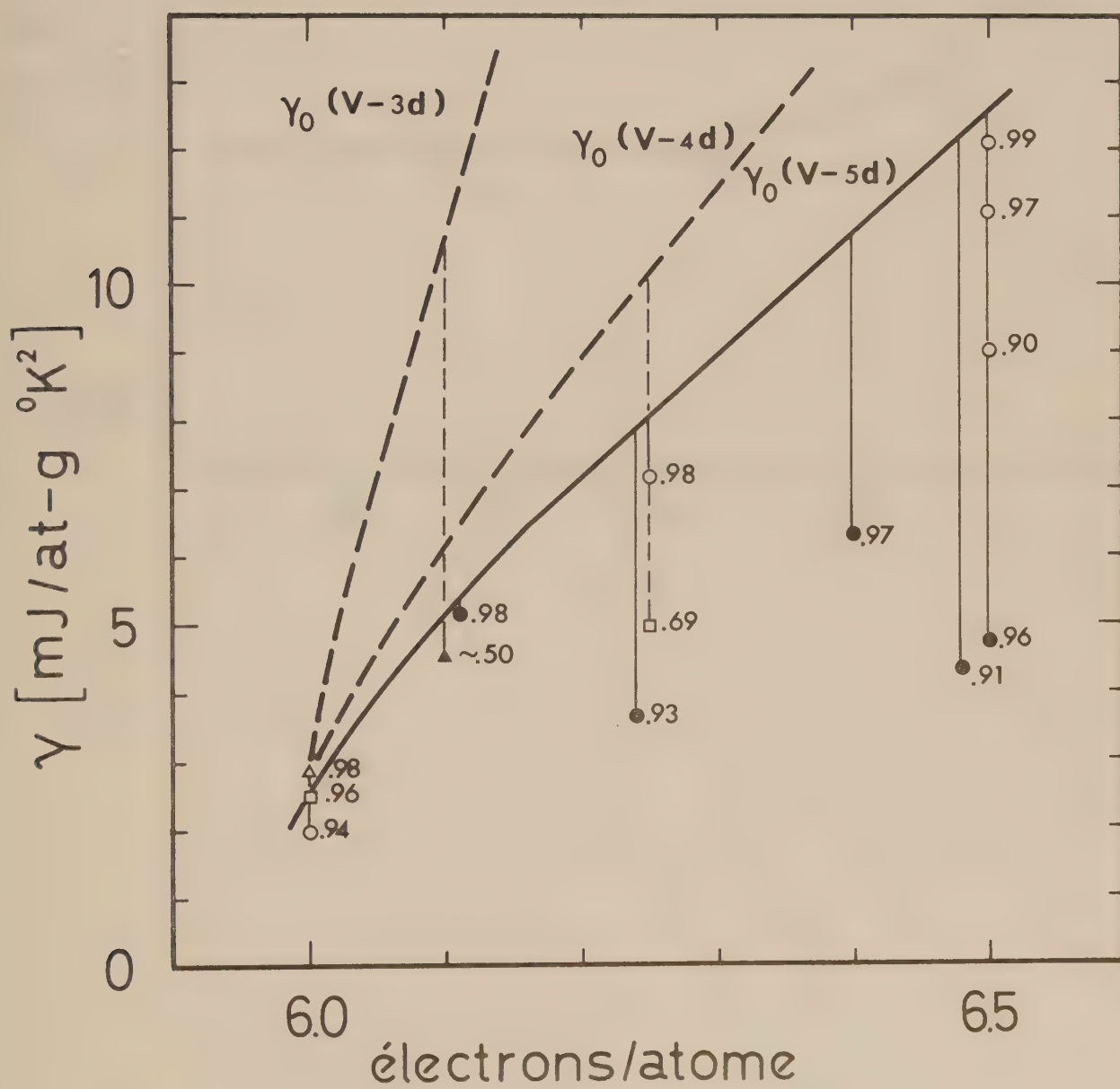


Figure 18

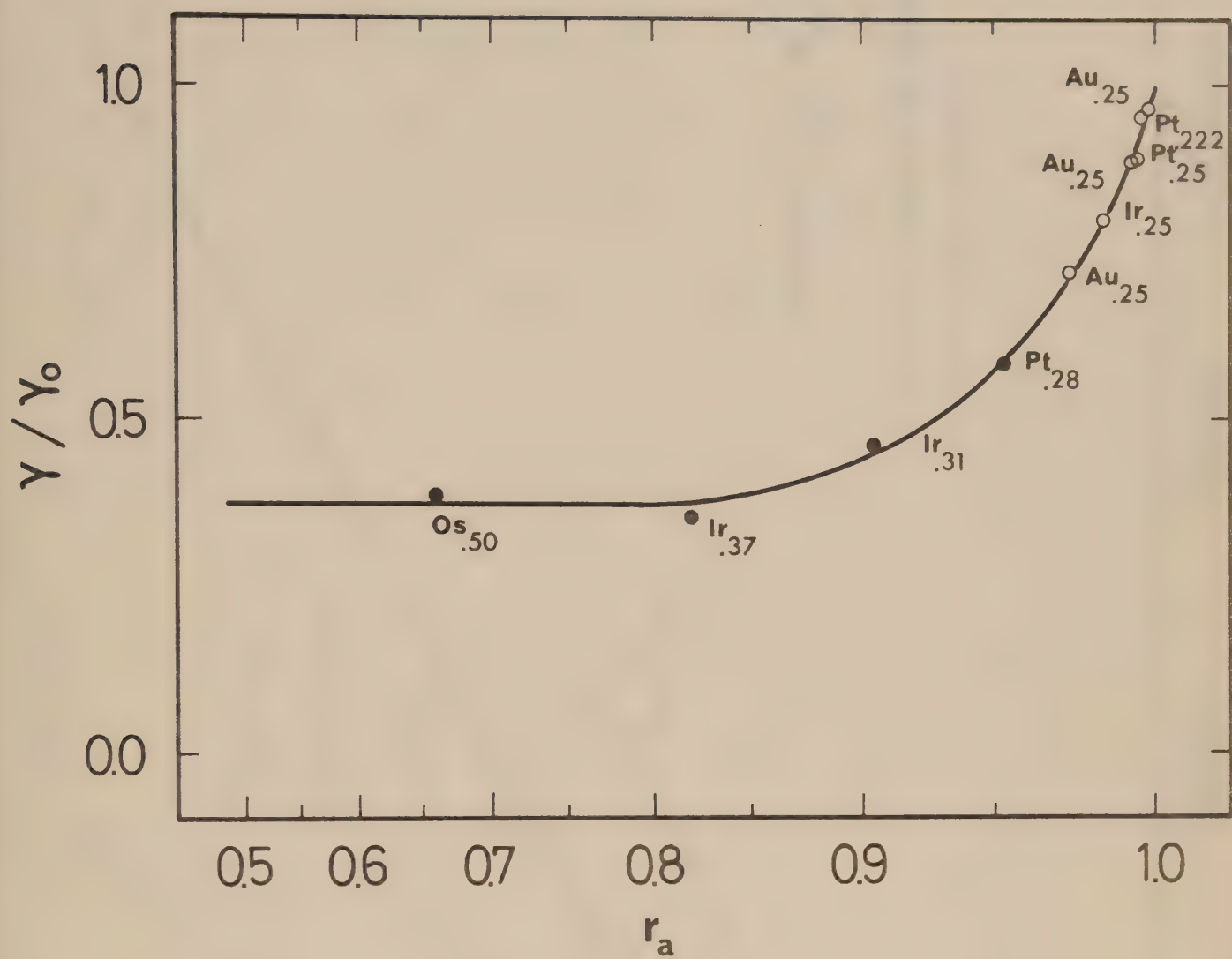


Figure 19

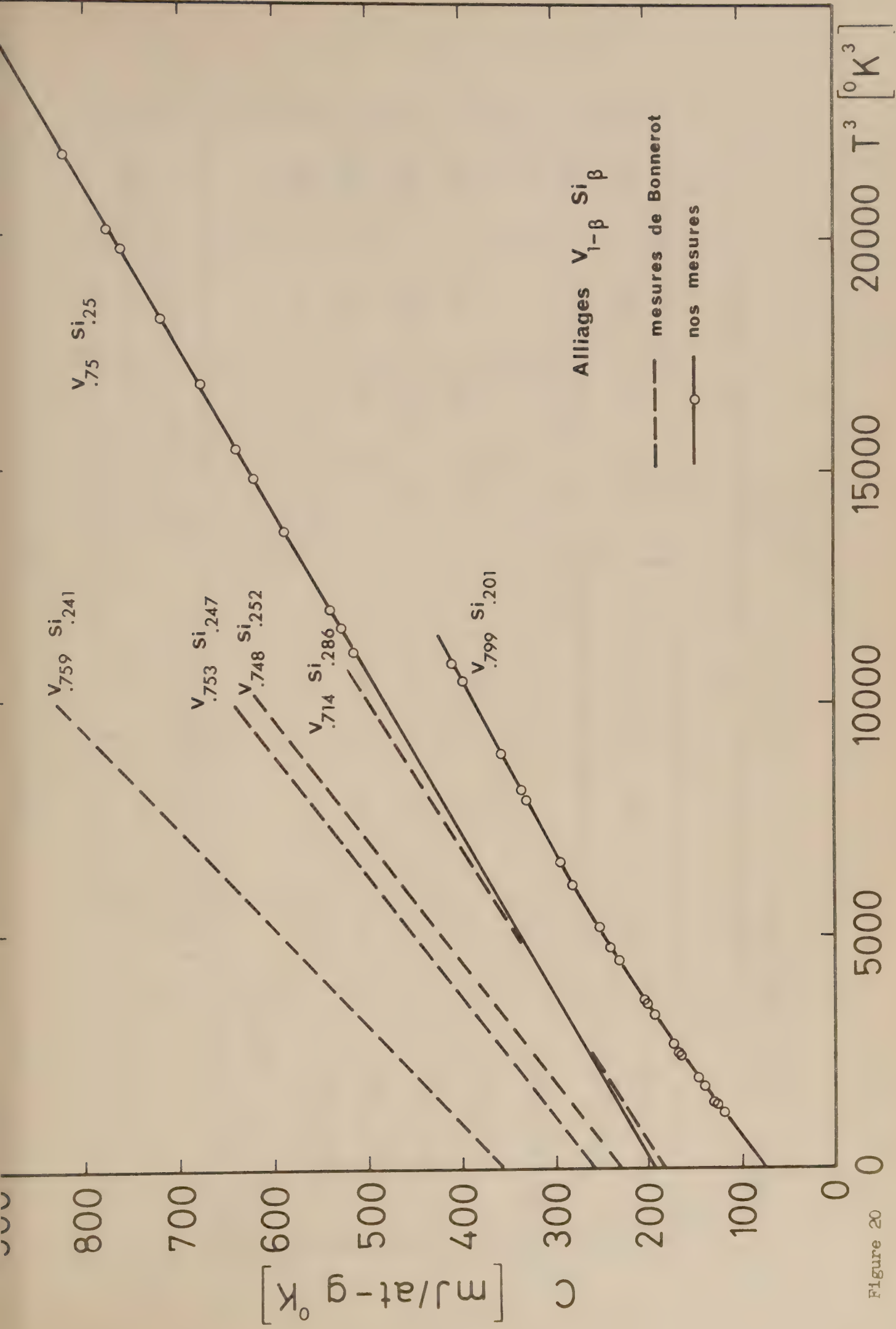


Figure 20

	T_c [°K]	α [10^{-2} mJ/at-g °K ⁴]	C_{Ne} [mJ/at-g °K]	Θ_o [°K]	Q [10^{-2}]	$N(0)$ [ev^{-1}]	e/a
Echant. de J. Bonnerot							
V .759 Si .241	17.1	4.75	355.	316	8.5	3.57	4.759
V .753 Si .247	17.1	3.85	260.	340	6.3	4.83	4.753
V .748 Si .252	17.1	3.85	230.	340	5.5	5.47	4.748
V .714 Si .286	17.1	3.15	185.	362	4.45	6.83	4.714
Nos échantillons							
V .799 Si .201	9.40	développement basse température		475	16.08	1.90	4.799
V .750 Si .250	16.85	2.90	192.	407	4.62	6.55	4.750

Table 5 Analyse de la chaleur spécifique des $V_{1-\beta}Si_\beta$ selon le développement haute température de Labbé-Friedel-Barisic.

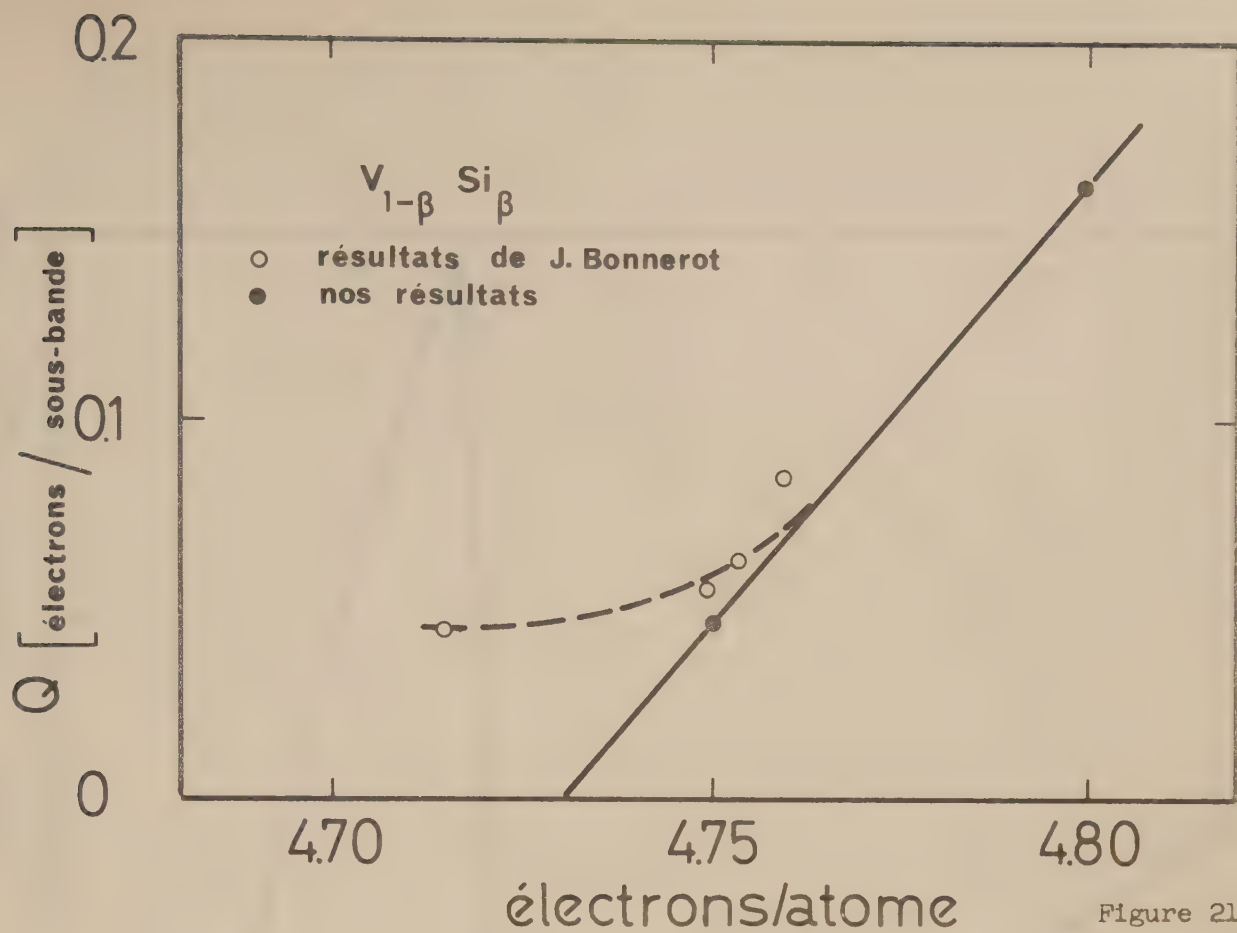


Figure 21

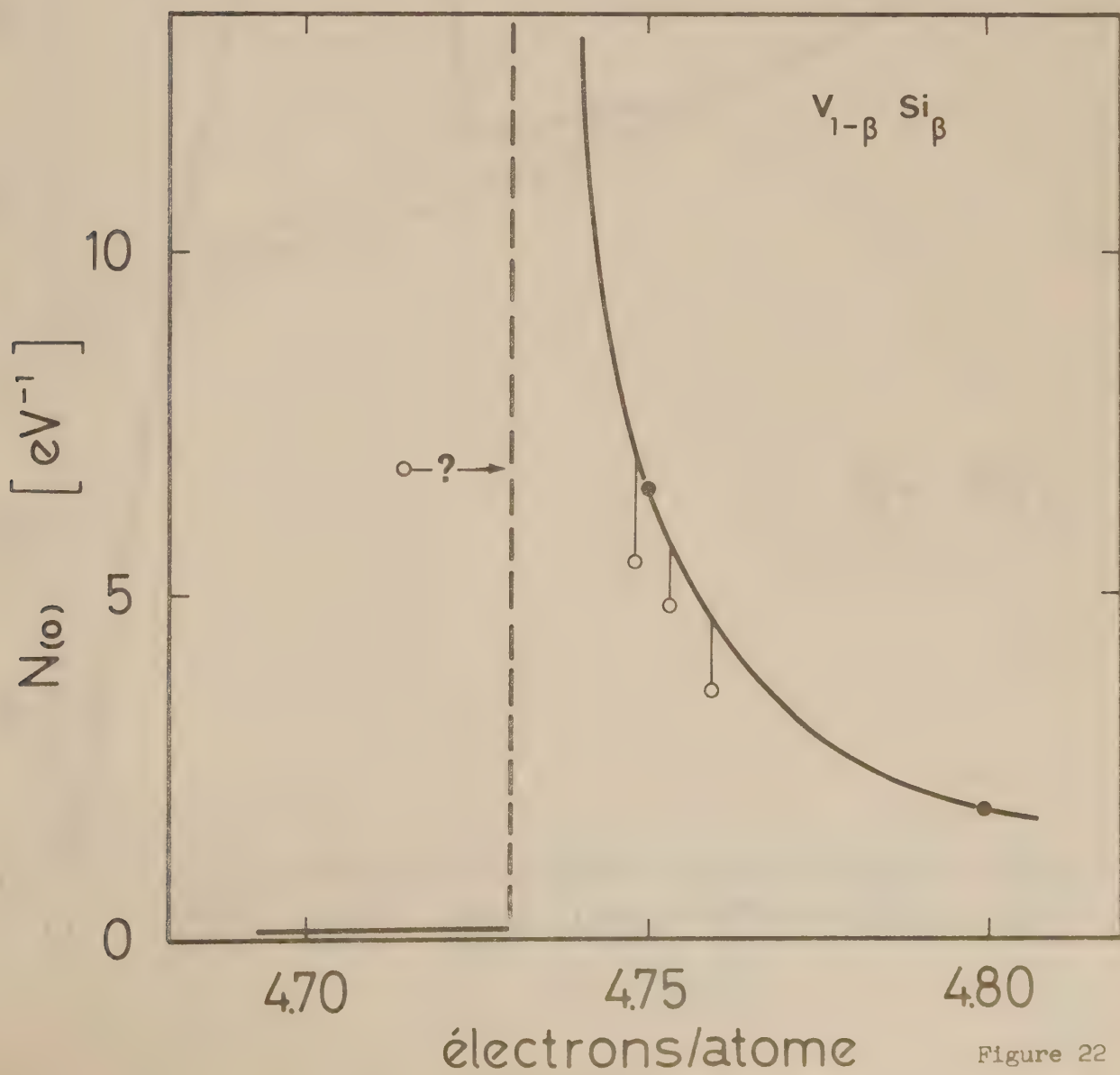


Figure 22

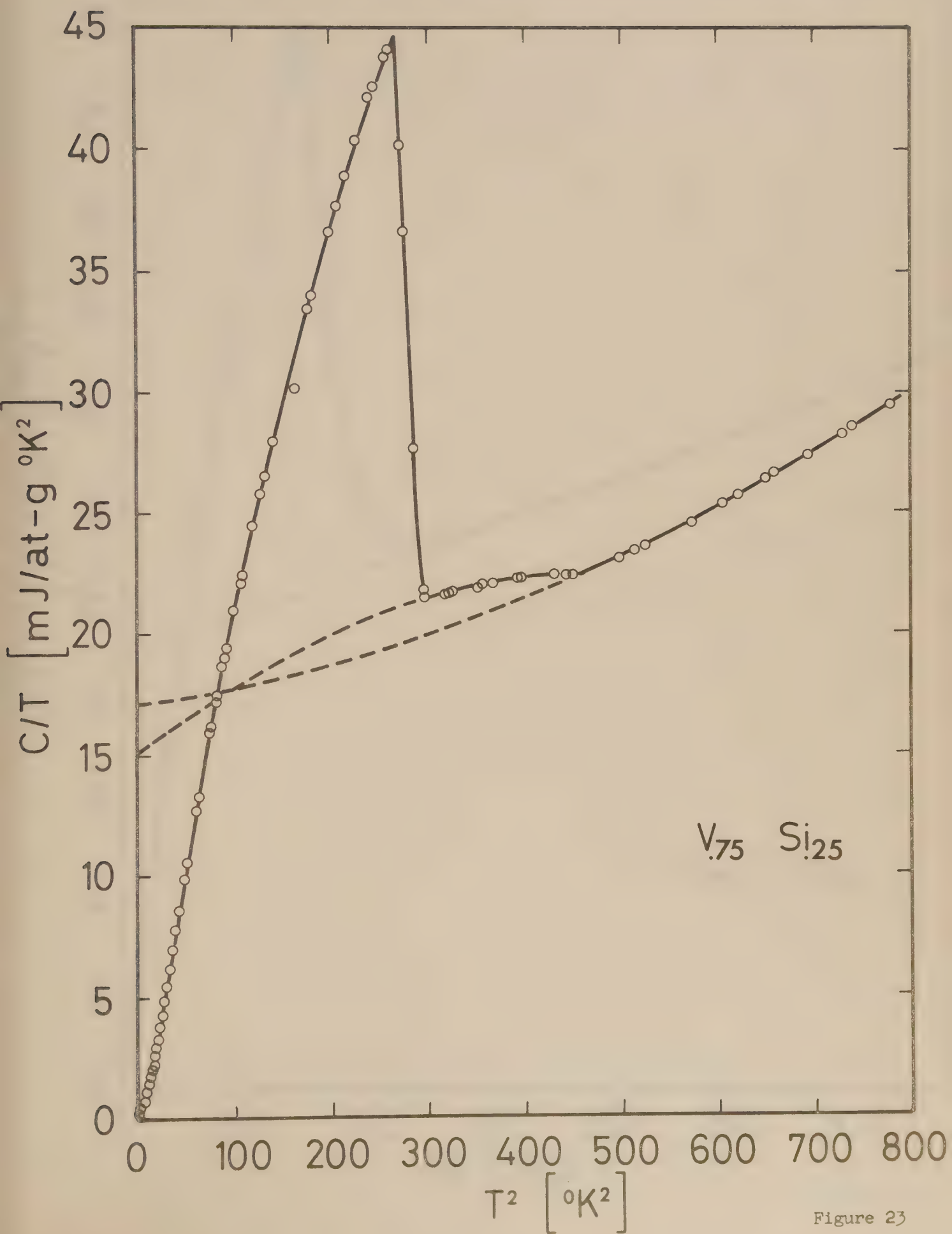


Figure 23

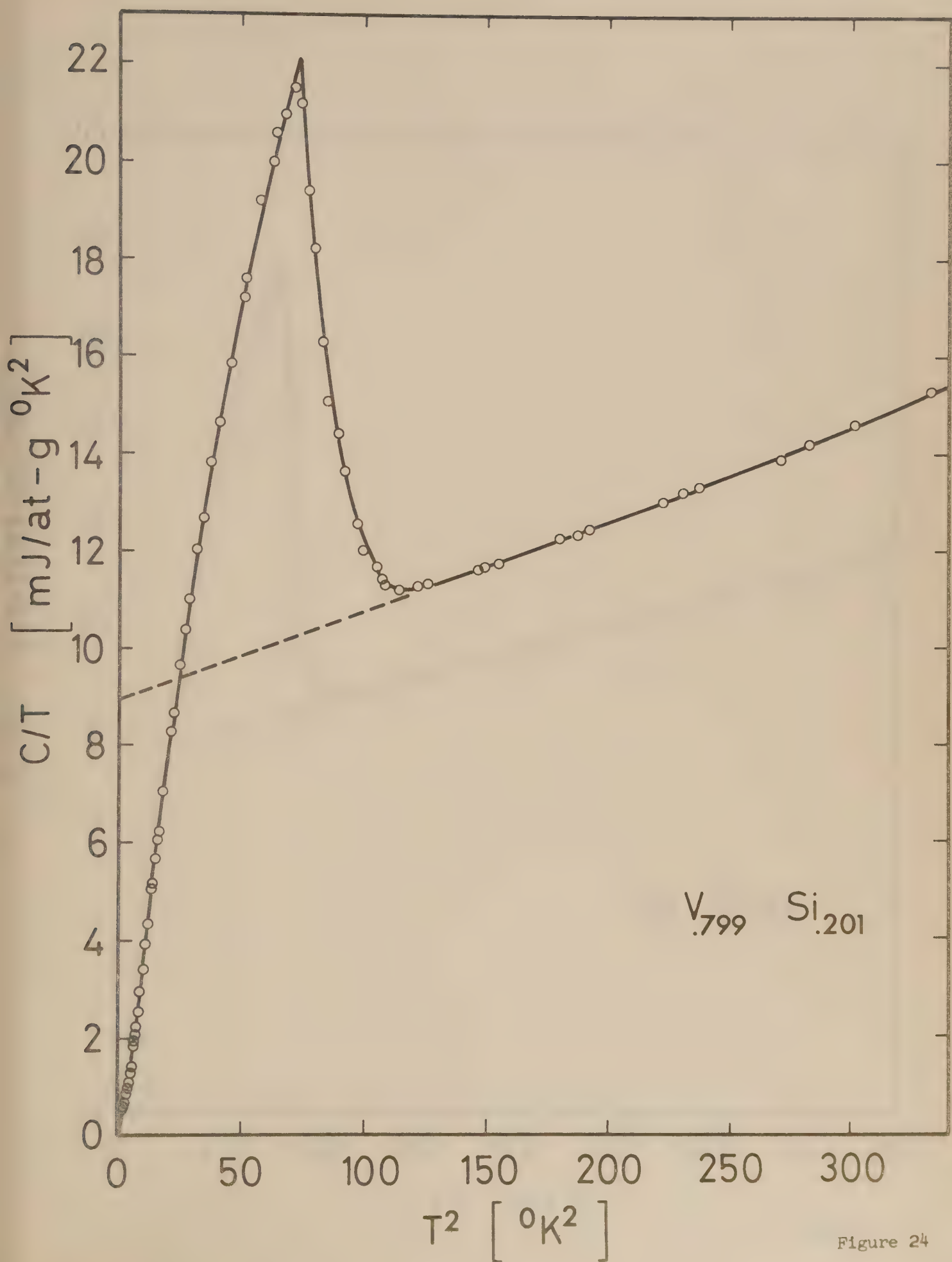


Figure 24

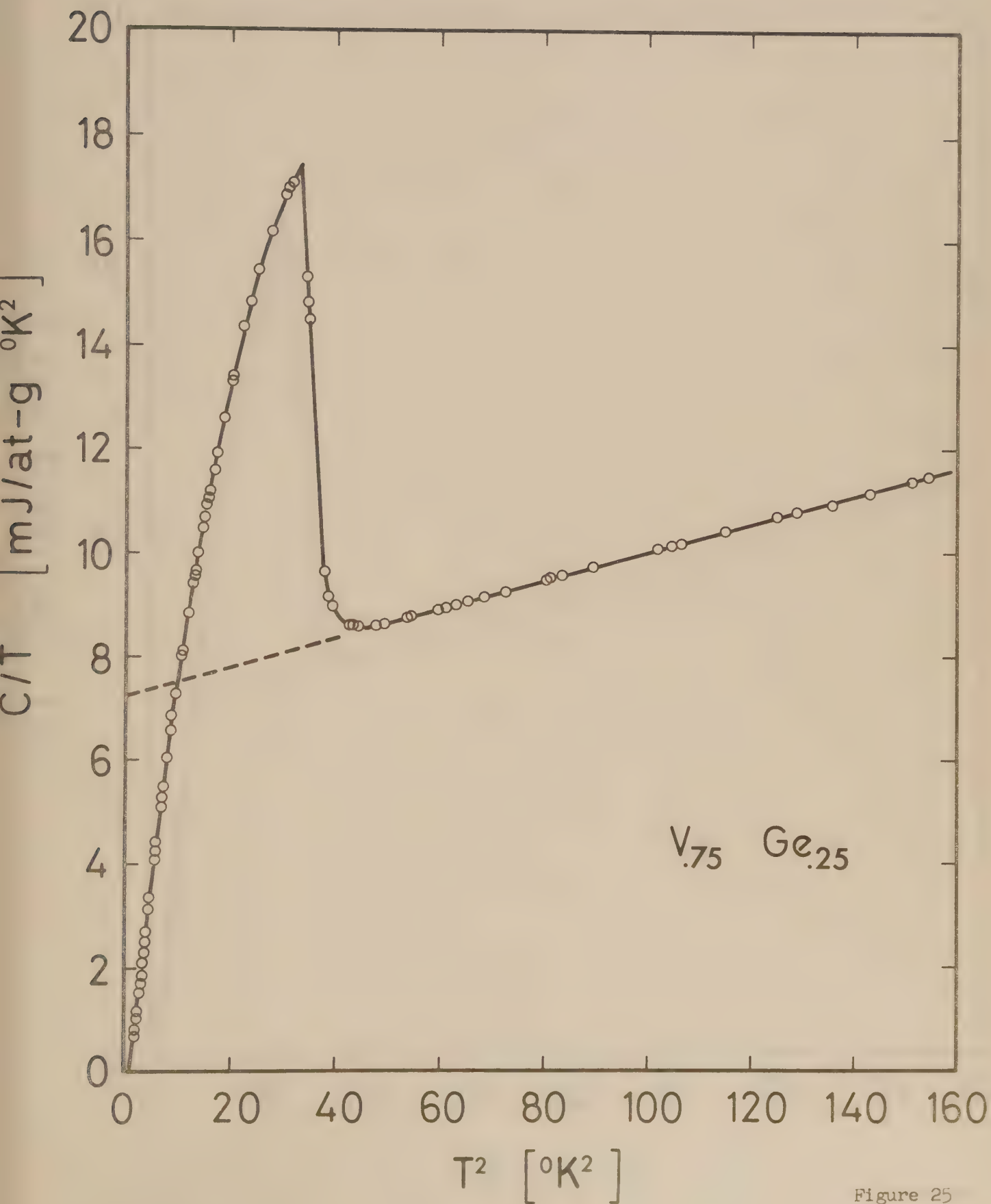


Figure 25

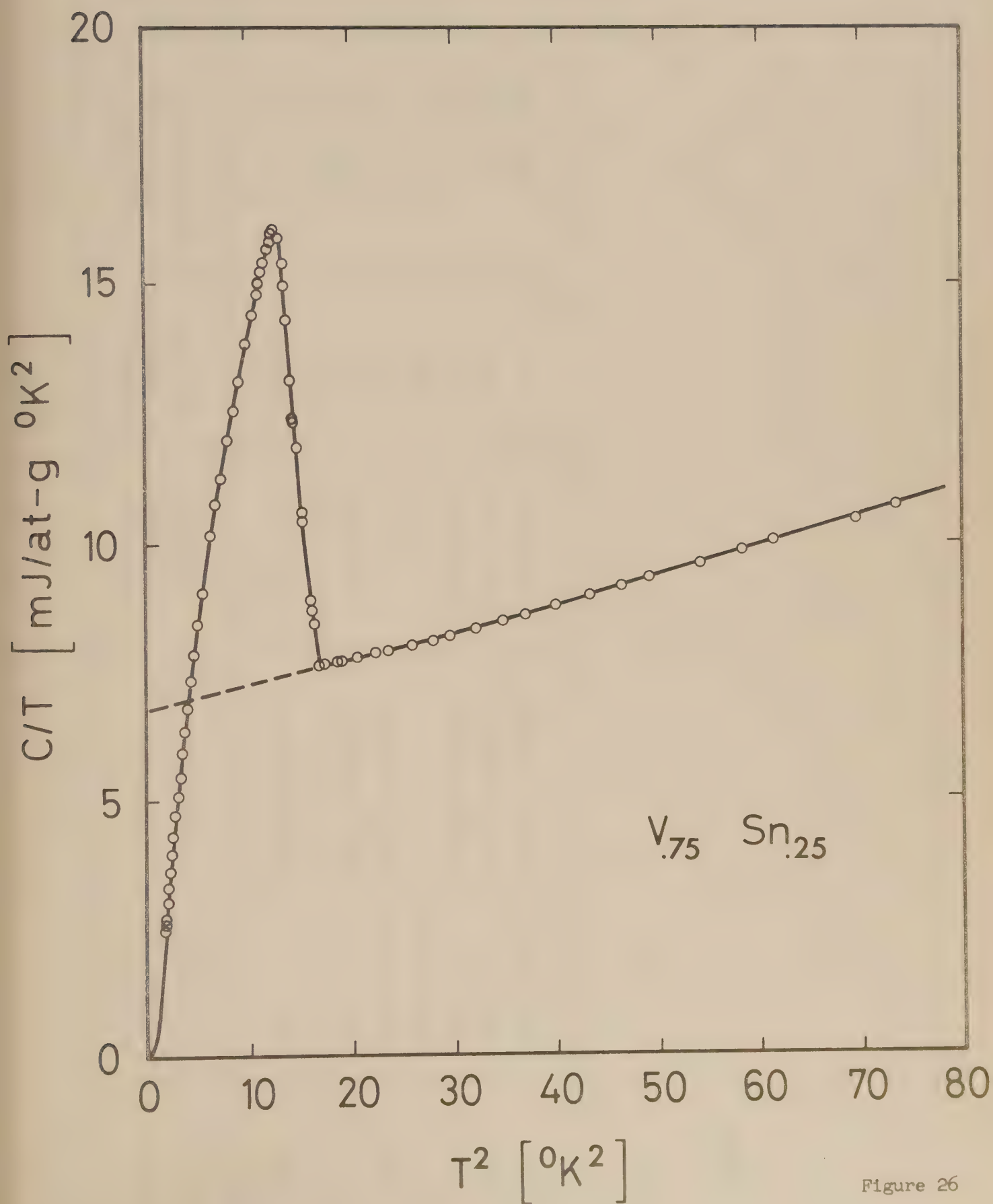
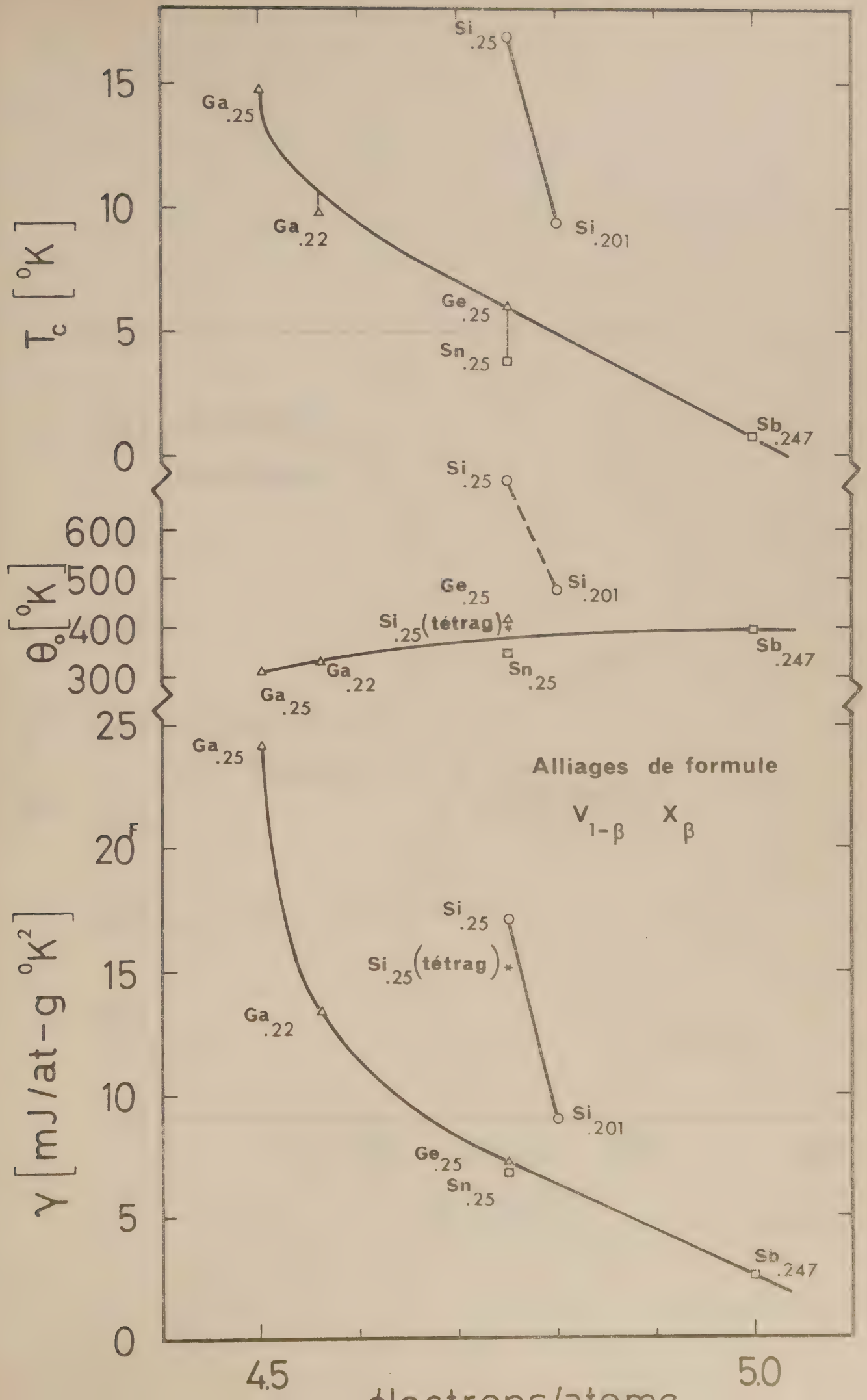


Figure 26

Système $A_{1-\beta} B_{\beta}$	Concentration atomes B β [% at]	Traitement thermique	Constante réticulaire a [Å]	Température de transition T_c [°K]	Chaleur spécifique électronique γ [mJ/at-g K ²]	Température de Debye θ_0 [°K]
V-Si	25.0	Lingot de fusion id.	4.729 ± 0.002	16.85	17.1 ± 0.3	700 ± 50
"	20.1	280 h. à 1050°C	phase tétragonale 4.733 ± 0.001	16.85	15.1 ± 0.3	400 ± 10
V-Ga	25.0 (réf. 23)	25 h. à 1130°C		9.40	8.97 ± 0.06	475 ± 15
"	22.0 (réf. 23)			14.8	24.2 ± 0.5	310 ± 8
V-Ge	25.0	Lingot de fusion	4.784 ± 0.003	9.8	13.4 ± 0.3	330 ± 8
V-Sn	25.0	450 h. à 1000°C	4.984 ± 0.002	6.0	7.27 ± 0.04	415 ± 10
V-Sb	24.7 (réf. 7)	Lingot de fusion	4.945 ± 0.005	3.80	6.74 ± 0.08	347 ± 7
				0.8	2.48 ± 0.05	398 ± 5

Table 6



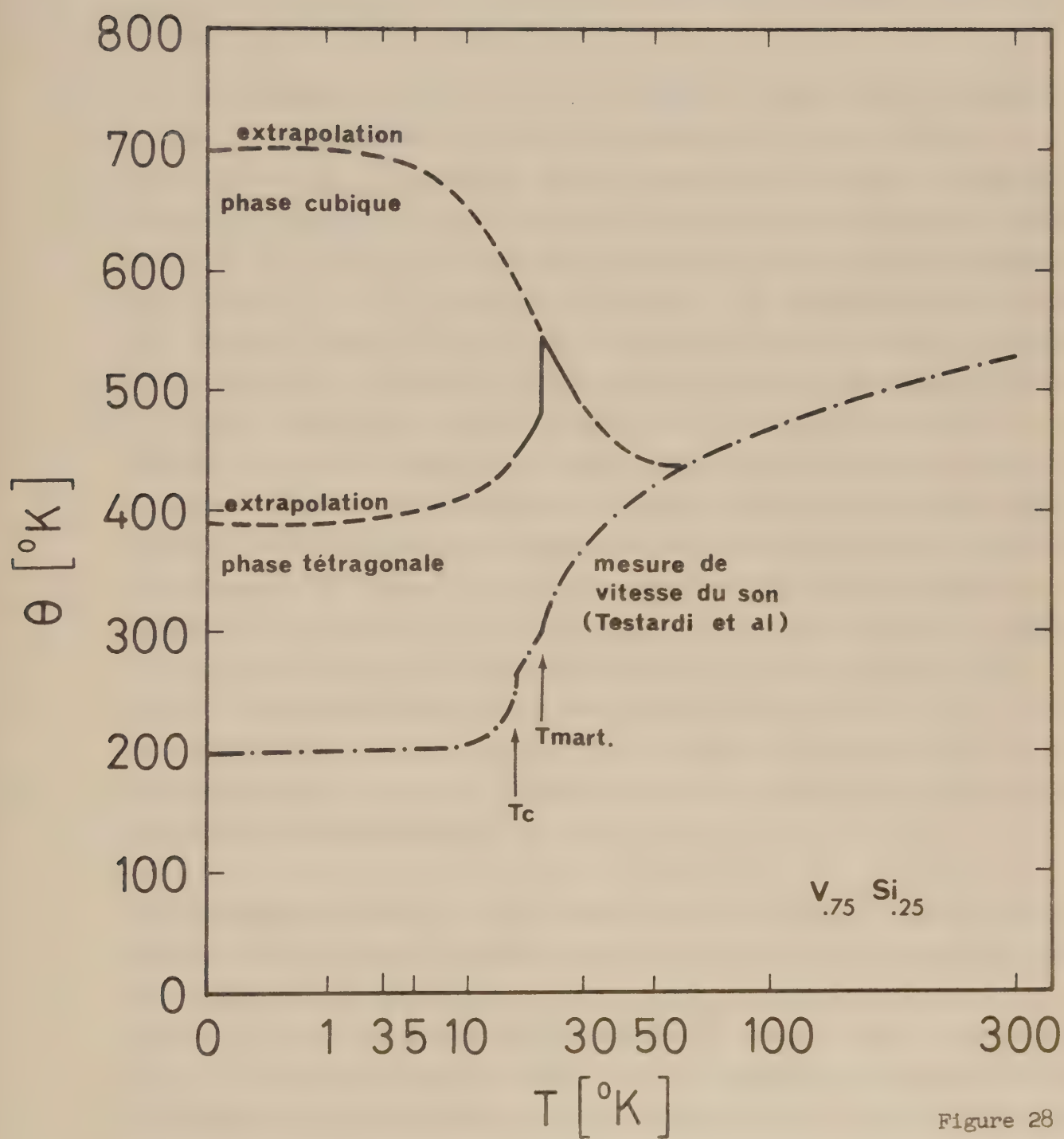


Figure 28

Alliages Al5 à base de chrome

Les alliages à base de chrome (fig. 29, 30, 31, 32 et 33) ont été discutés (réf. 17) de la même manière que les alliages de vanadium avec un autre élément de transition (réf. 9), ceci pour tenter de trouver les mêmes corrélations entre le nombre d'électrons par atome, le degré d'ordre cristallin, et la densité d'états électroniques.

Pour les alliages $\text{Cr}_{1-\beta}\text{X}_\beta$ où X est un élément de transition, les degrés d'ordre, et par conséquent les taux d'occupation r_a des chaînes de la structure Al5 par les atomes de chrome, peuvent être estimés à l'aide des mesures de paramètre d'ordre faites sur des échantillons préparés de manière similaire (réf. 10). Ces estimations, ainsi que les chaleurs spécifiques électroniques γ et les températures de Debye θ_0 résultant des nos mesures, sont indiquées dans la table 7. Sous l'hypothèse que les chaleurs spécifiques électroniques des alliages de chrome avec un élément de la série 5d (Os, Ir, Pt) suivent une fonction simple du nombre e/a d'électrons par atome, si ces alliages ont tous le même degré d'ordre, nous avons tracé dans la figure 34 le graphe $\gamma_0(\text{Cr} - 5d)$ représentant le comportement, en fonction de e/a, de la chaleur spécifique électronique des alliages ordonnées de chrome avec un élément 5d. On voit que cette courbe ne constitue pas la prolongation naturelle de la courbe $\gamma_0(\text{V} - 5d)$ obtenue précédemment pour les alliages de vanadium. De plus, les alliages désordonnés à base de chrome ont des valeurs γ supérieures aux points correspondants de la courbe $\gamma_0(\text{Cr} - 5d)$. Dans ces alliages, on constate donc que le désordre cristallin entraîne une augmentation de la densité d'états, contrairement à ce qui se passe dans les alliages à base de vanadium (fig. 35).

Si la corrélation $\gamma/\gamma_0 = f(r_a)$ donnée par les alliages de chrome avec un élément 5d est également valable pour les alliages avec un élément 4d, alors les valeurs de γ_0 des $\text{Cr}_{.72}\text{Ru}_{.28}$ et $\text{Cr}_{.75}\text{Rh}_{.25}$ suggèrent le tracé de la courbe $\gamma_0(\text{Cr} - 4d)$ indiqué dans la figure 34. Donc là aussi, contrairement à ce qui se passe dans les alliages à base de vanadium, les densités d'états des alliages ordonnés de chrome avec un élément 4d sont toujours inférieures aux densités d'états des alliages ordonnés avec un élément 5d.

Pour les alliages $\text{Cr}_{1-\beta}\text{X}_\beta$ avec X = Si, Ga et Ge, nous ne connaissons qu'une seule mesure du degré d'ordre cristallin qui a été effectuée sur un échantillon $\text{Cr}_{.75}\text{Si}_{.25}$ (réf. 13). Cependant, on peut admettre que le $\text{Cr}_{.75}\text{Si}_{.25}$

trempé (lingot de fusion) soit plus désordonné que le même alliage recuit. On constate alors que de ces deux échantillons, c'est le plus désordonné, le trempé, qui possède le χ le plus élevé. De même, l'alliage $\text{Cr}_{.738}\text{Si}_{.262}$ recuit, dont le degré d'ordre est abaissé par la déviation de la stoechiométrie ($\beta > 0.25$) à un χ supérieur à celui du $\text{Cr}_{.75}\text{Si}_{.25}$ recuit. Donc, comme pour les alliages de chrome avec un élément de transition, une diminution du degré d'ordre cristallin tend à augmenter la densité d'états. Notons encore que l'augmentation de χ observée dans l'alliage $\text{Cr}_{.821}\text{Si}_{.179}$ recuit, peut être due à la forme générale de la bande (fig. 36).

Nous avons montré (réf. 17) que cette augmentation de la densité d'états avec le désordre cristallin ne peut pas être donnée par le modèle de Labbé-Friedel sans faire intervenir des transferts d'électrons entre sous-bandes d ou avec la bande de conduction. Par contre, une explication générale, faite dans le cadre des calculs proposés par Jones, est toujours possible, il suffit d'admettre que le niveau de Fermi est proche d'un minimum de la densité d'états.

En ce qui concerne la supraconductivité, si l'on se base sur les valeurs données par la littérature (réf. 11, 13, 27 et 28) pour les $T_c < 1.2^\circ\text{K}$, on voit que les alliages $\text{Cr}_{.75}\text{Rh}_{.25}$ et $\text{Cr}_{.75}\text{Ir}_{.25}$ ont des températures de transition T_c considérablement plus basses que les alliages $\text{Cr}_{.72}\text{Ru}_{.28}$ et $\text{Cr}_{.72}\text{Os}_{.28}$ dont les valeurs de χ sont plus petites. De même, le $\text{Cr}_{.75}\text{Ir}_{.25}$ a un T_c inférieur à celui du $\text{Cr}_{.835}\text{Ir}_{.165}$ qui possède un χ plus faible. Il semble donc que dans les alliages Al5 à base de chrome la densité d'états électroniques ne soit pas le facteur le plus important influençant la température de transition. La suppression progressive de la supraconductivité, pour un nombre d'électrons par atome croissant, peut être due ici d'une part à un ramollissement du réseau, courbe $\theta_0 = f(e/a)$ de la figure 34, et d'autre part à une forte augmentation de l'interaction de Coulomb.

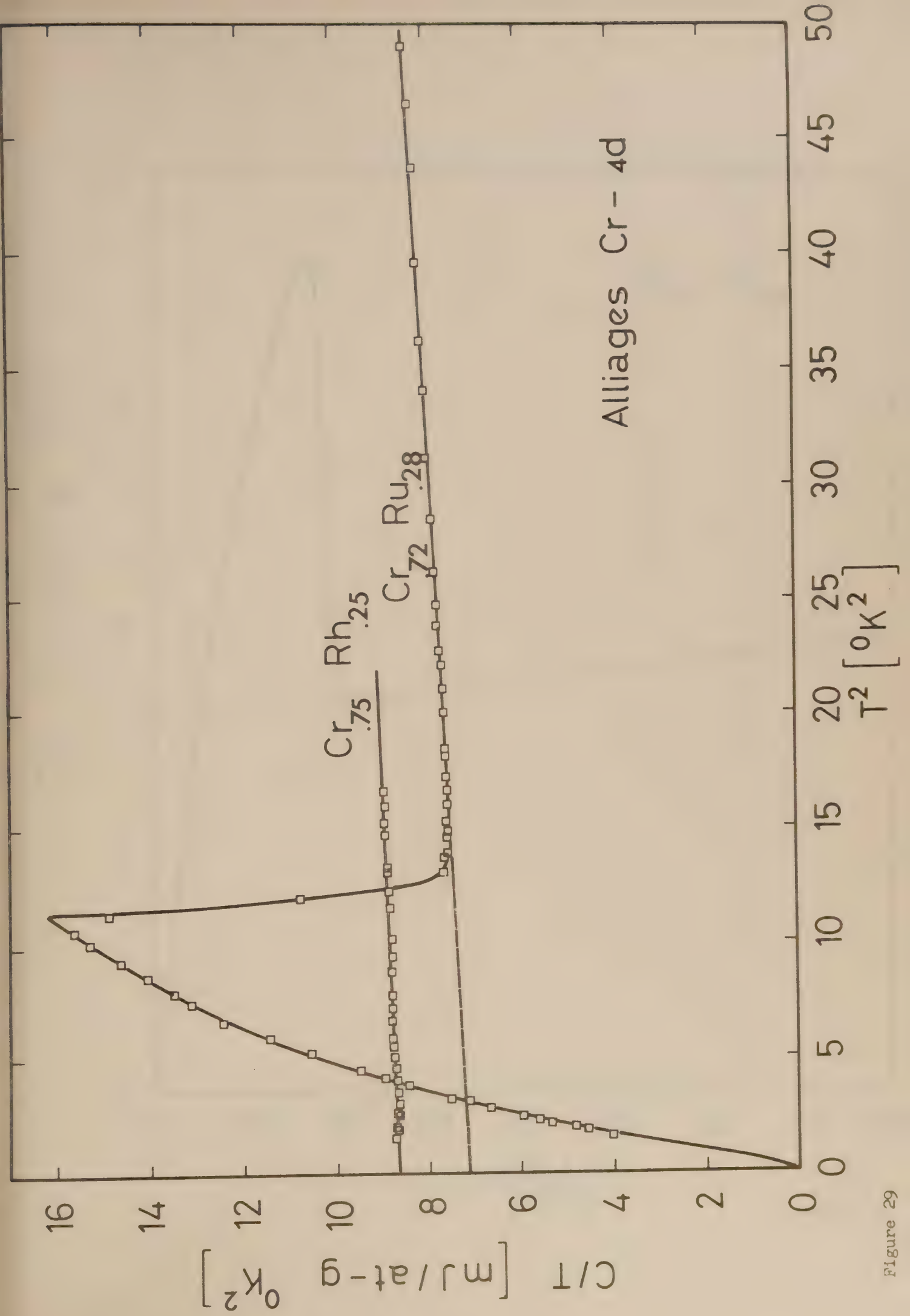


Figure 29

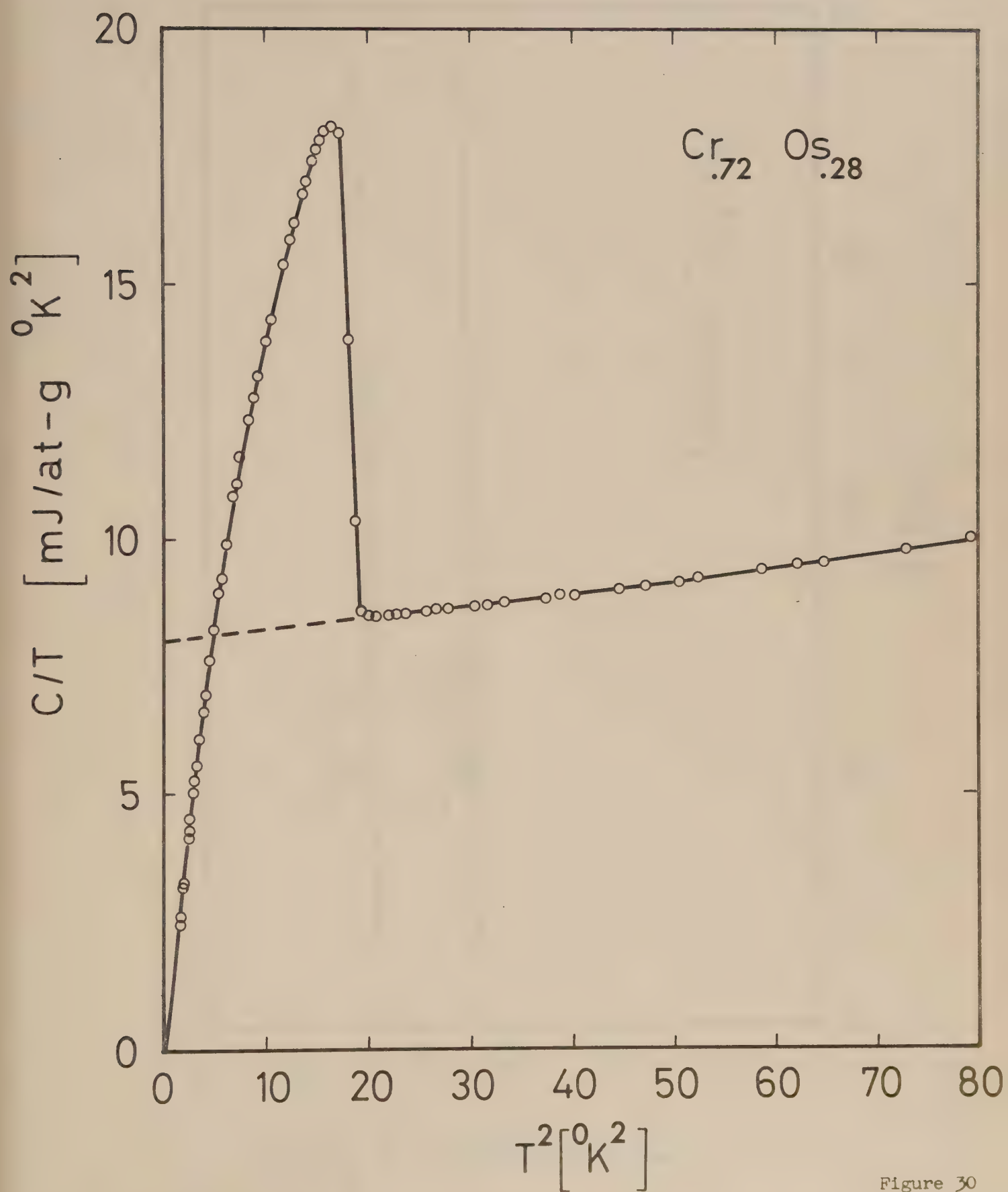


Figure 30

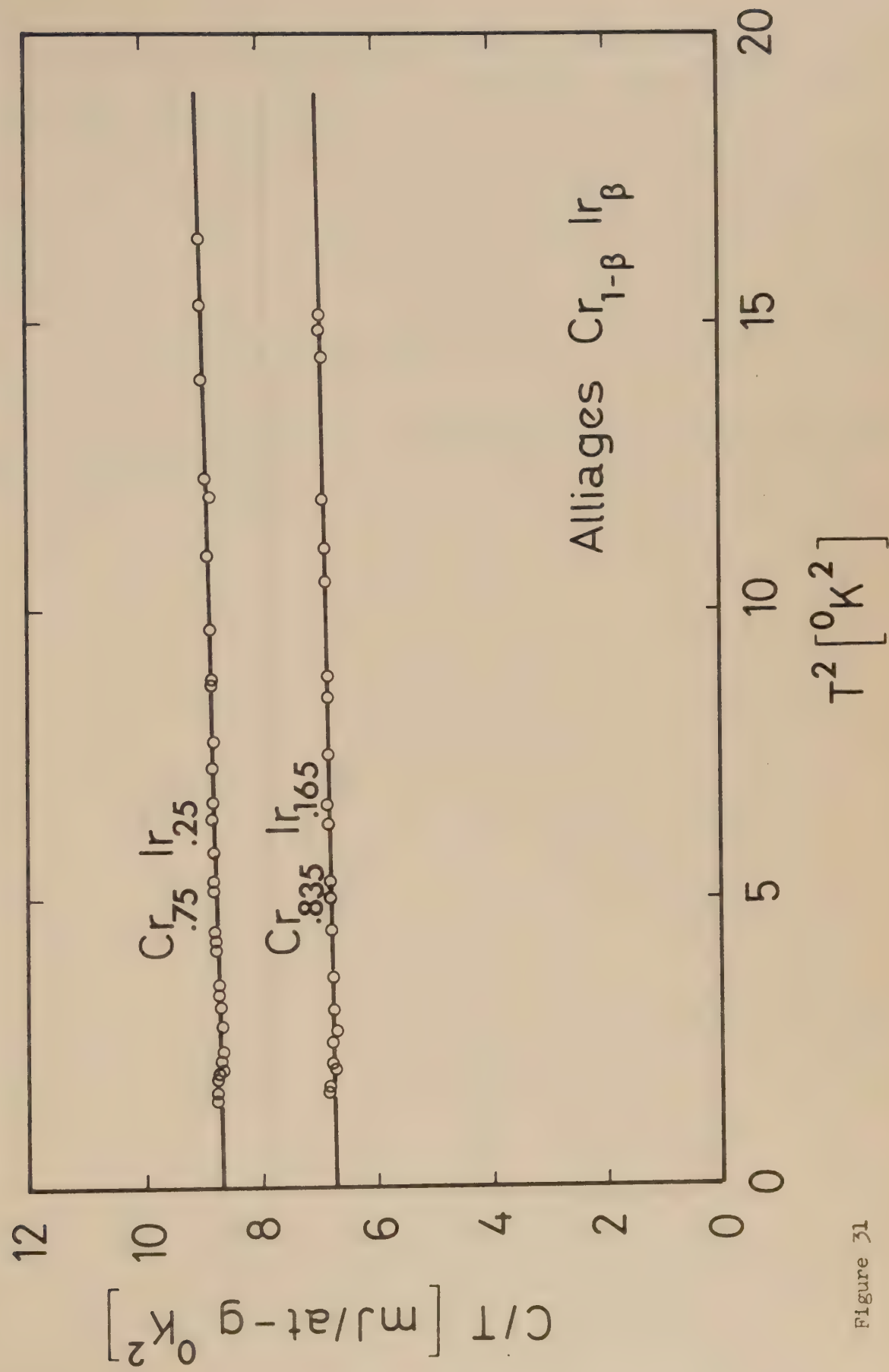


Figure 31

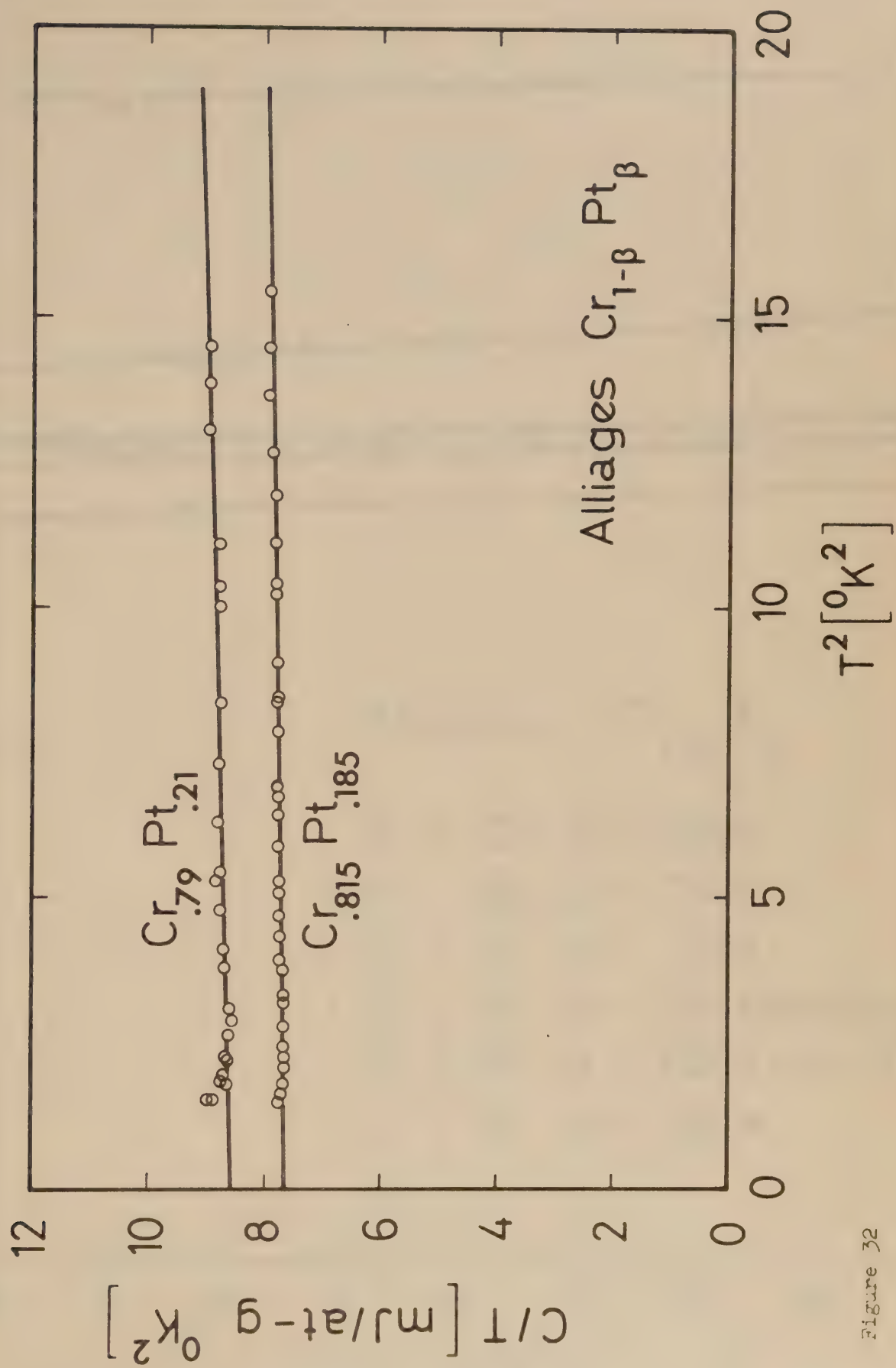


Figure 32

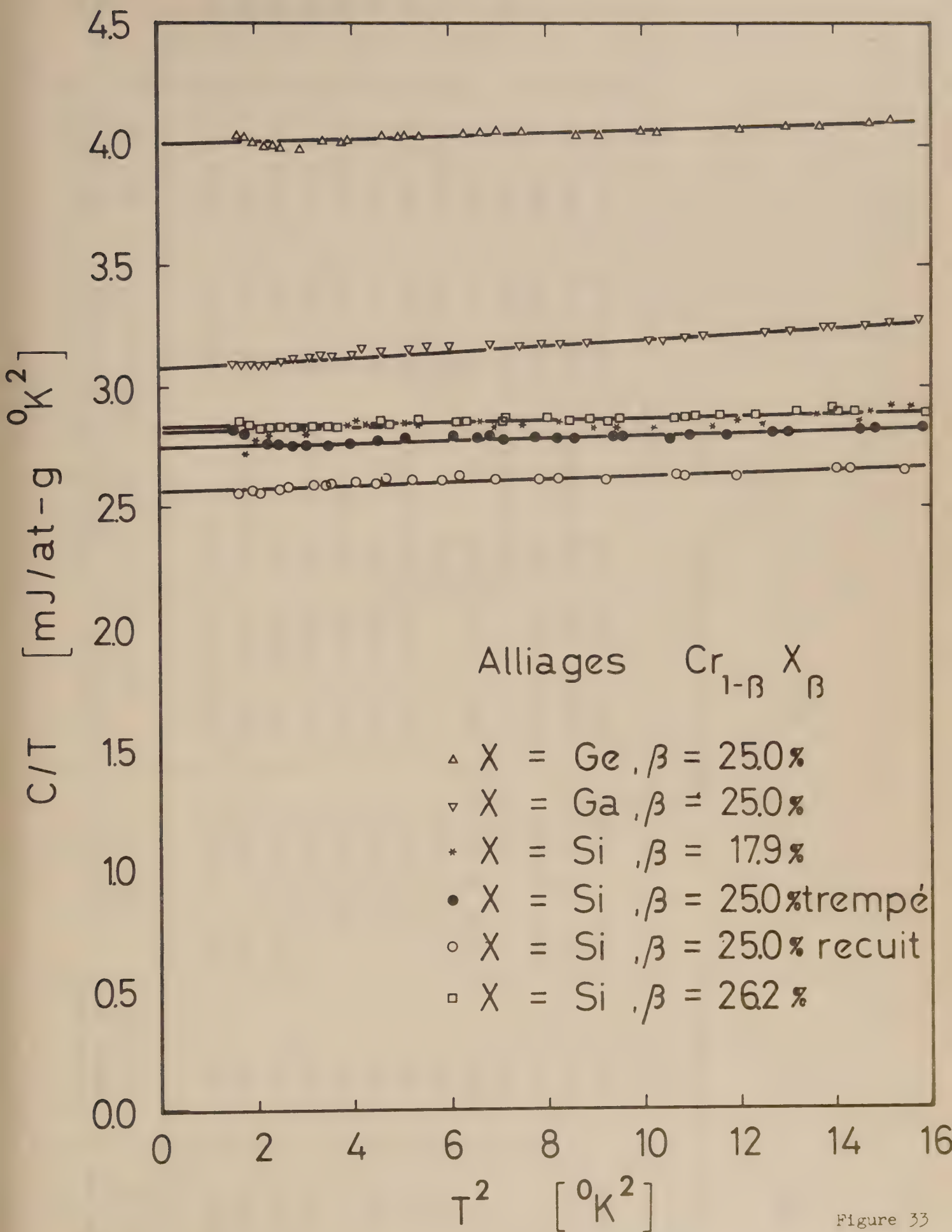


Figure 33

Système $A_{1-\beta}B_{\beta}$	Concentration atomes B β [% at]	Traitement thermique	Constante réticulaire a [Å]	Température de transition T_c [°K]	Chaleur spécifique électronique γ [mJ/at-g K ²]	Température de Debye Θ_0 [°K]	Taux d'occupation r_a
Cr-Ru	28.0	900 h. à 800°C	4.679 + 0.001	3.42	7.14 + 0.05	418 + 15	0.852
Cr-Rh	25.0*	450 h. à 1020°C	4.674 + 0.001	0.07 (réf.11)	8.65 + 0.05	460 + 20	0.958
Cr-Os	28.0	330 h. à 1000°C	4.684 + 0.002	4.25	8.01 + 0.05	442 + 15	0.878
Cr-Ir	16.5**	7 h. à 1400°C	4.660 + 0.002	0.77 (réf.27)	6.72 + 0.03	515 + 20	~ 0.99
"	25.0	5 h. à 1300°C	4.685 + 0.001	0.17 (réf.11)	8.67 + 0.05	449 + 15	0.973
Cr-Pt	18.5	3 h. à 1400°C	4.690 + 0.004	< 1.20	7.64 + 0.04	473 + 20	~ 1.00
"	21.0	10 h. à 1350°C	4.705 + 0.002	< 0.015 (réf.13)	8.57 + 0.08	402 + 15	1.00
Cr-Si	17.9	72 h. à 1050°C		< 1.20	2.81 + 0.02	740 + 50	
"	25.0	lingot de fusion	4.564 + 0.002	< 1.20	2.75 + 0.02	720 + 30	
"	25.0	10 h. à 1350°C		< 0.015 (réf.13)	2.57 + 0.01	670 + 30	0.972
"	26.2	330 h. à 1000°C	4.561 + 0.002	< 1.20	2.83 + 0.01	760 + 30	
Cr-Ga	25.0	380 h. à 800°C	4.654 + 0.002	< 0.35 (réf.28)	3.08 + 0.02	584 + 20	
Cr-Ge	25.0	380 h. à 800°C	4.632 + 0.001	< 1.20	4.00 + 0.02	670 + 25	

* environ 80% de phase Al5,

**quelques traces de chrome (~ 5%)

Table 7

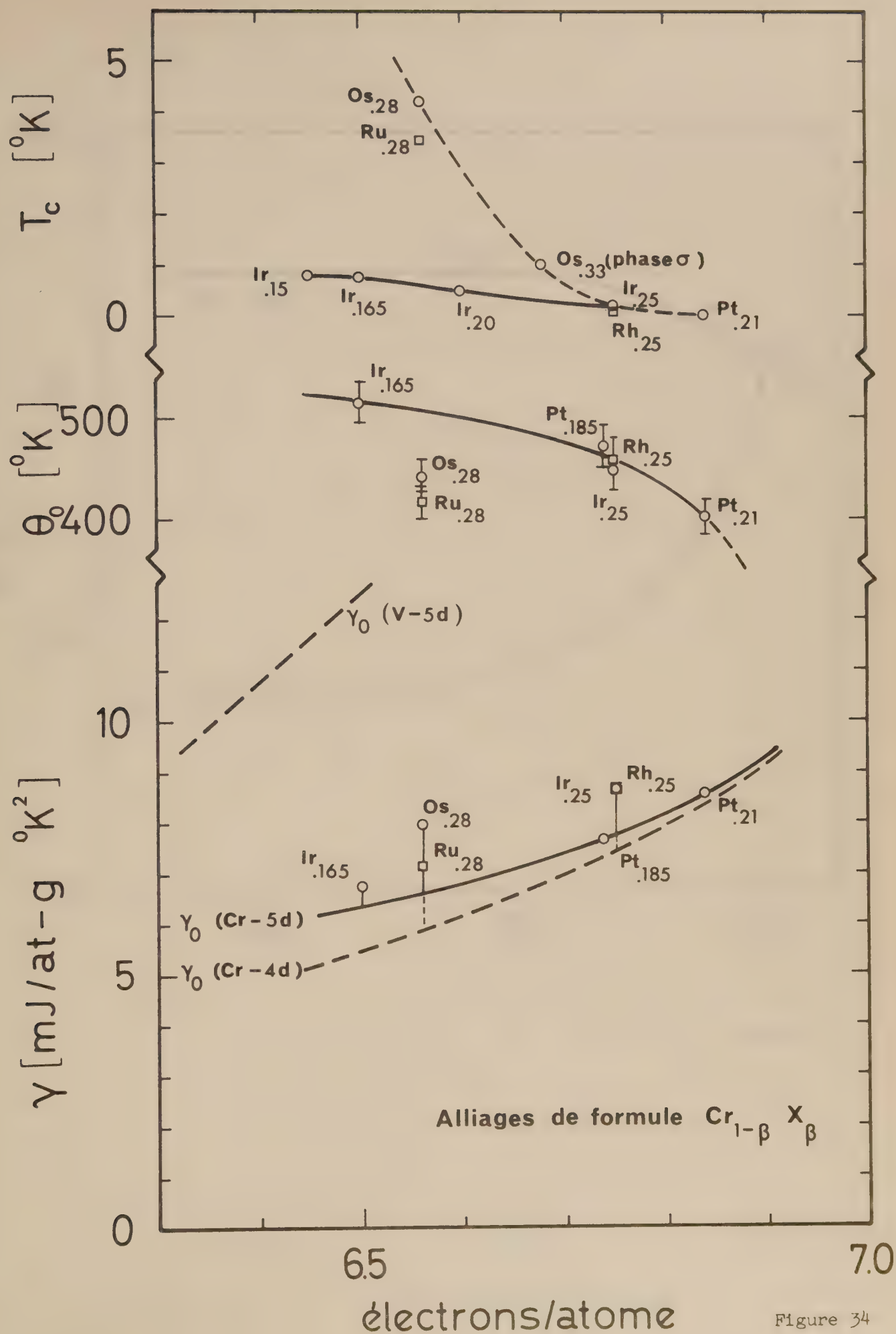


Figure 34

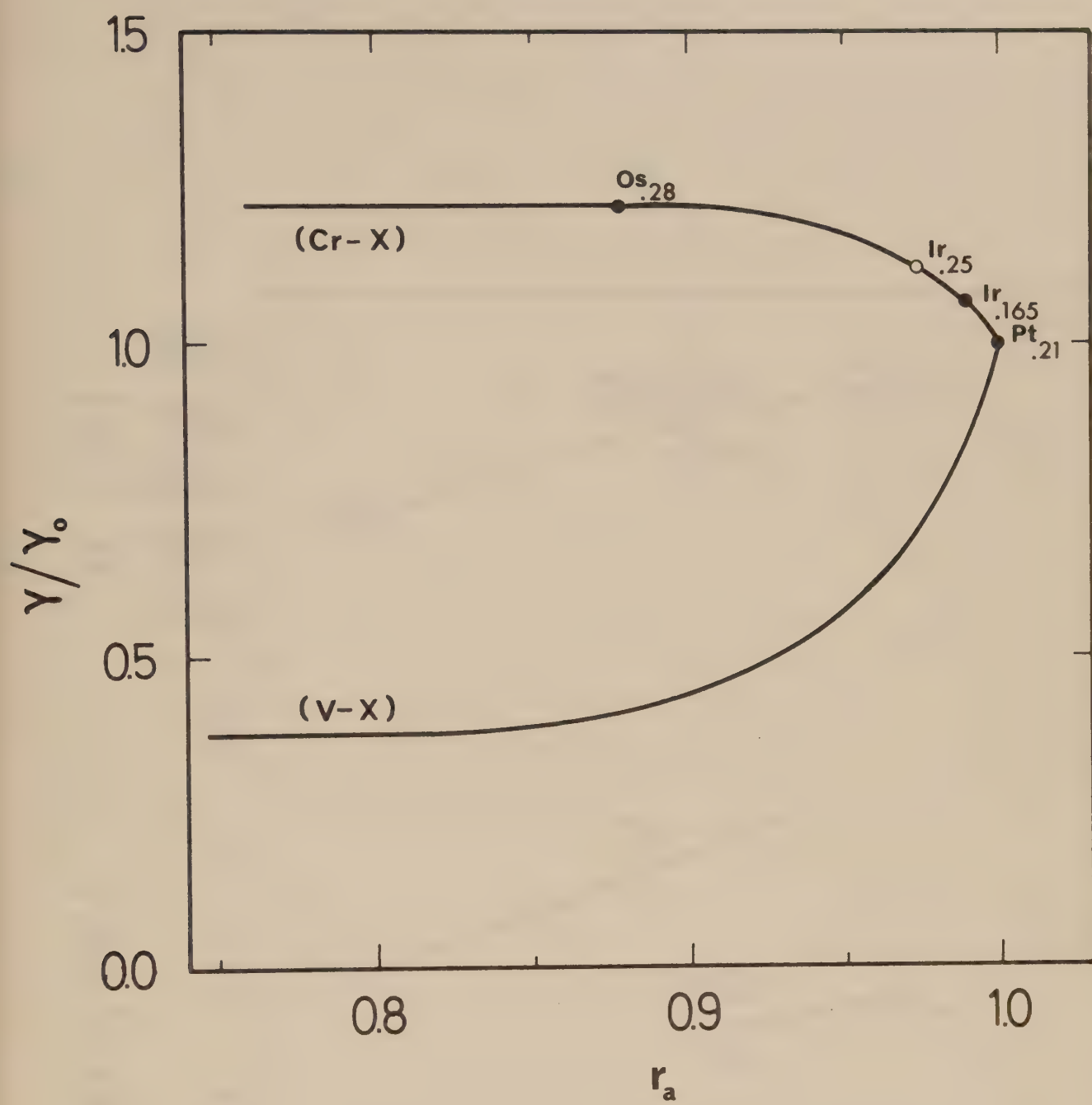


Figure 35

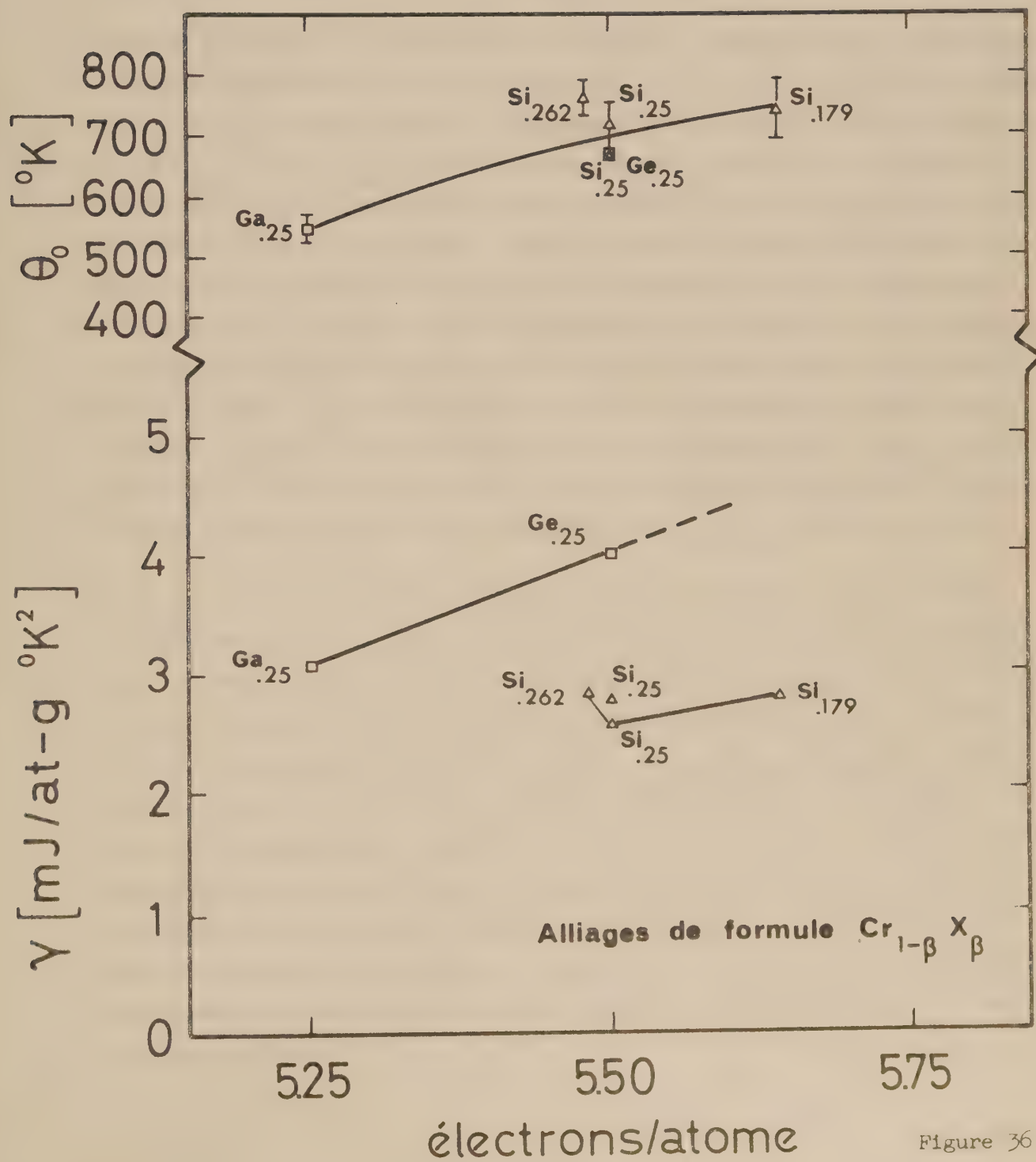


Figure 36

Alliages à base de titane et de zirconium

Dans les alliages Al5 à base de titane ou de zirconium, on ne peut pas disposer d'un éventail d'échantillons aussi complet que dans les autres séries d'alliages. Cependant, les résultats que nous possédons semblent indiquer que ces deux dernières séries se comportent de manière similaire, aussi tâcherons-nous de tirer le maximum d'information de cette similitude.

Dans les alliages de titane avec un élément de transition, nous avons mesuré la chaleur spécifique de trois alliages (fig. 37 et 38, table 8). Le premier, le $\text{Ti}_{.75}\text{Ir}_{.25}$, devant être plus désordonné (réf. 13) que les deux autres, les $\text{Ti}_{.75}\text{Pt}_{.25}$ et $\text{Ti}_{.75}\text{Au}_{.25}$, nous avons essayé de tracer sur la figure 39 un graphe des chaleurs spécifiques électroniques $\gamma(e/a)$ qui reflète au mieux la forme de la densité d'états. Ainsi, lorsque le nombre d'électrons par atome décroît la densité d'états augmente rapidement et les températures de transition T_c suivent bien ce comportement. Mais lors de cette diminution du nombre d'électrons par atome, on observe une décroissance de la température de Debye θ_0 ce qui correspond à un ramolissement du réseau, ramolissement qui explique partiellement la non existence du $\text{Ti}_{.75}\text{Os}_{.25}$. On peut donner la même origine au fait que le zirconium ne forme avec les éléments de transition qu'un seul alliage, le $\text{Zr}_{.75}\text{Au}_{.25}$ (fig. 40 et 39).

En ce qui concerne les alliages de titane et de zirconium avec un métal n'appartenant pas à la série des éléments de transition, nous adjoignons à nos mesures de chaleur spécifique des $\text{Zr}_{.80}\text{Sn}_{.20}$ et $\text{Zr}_{.755}\text{Pb}_{.245}$ (fig. 40) des résultats antérieurs sur la chaleur spécifique du $\text{Ti}_{.755}\text{Sb}_{.245}$ (réf. 7) et sur la supraconductivité des $\text{Ti}_{.83}\text{Sb}_{.17}$, $\text{Ti}_{.80}\text{Tl}_{.20}$, $\text{Zr}_{.80}\text{Tl}_{.20}$ et $\text{Zr}_{.75}\text{Bi}_{.25}$ (réf. 7, 29 et 30). Ces divers résultats (table 8, fig. 39) mettent en évidence un comportement similaire, en fonction de e/a , des température de transition des alliages à base de titane et à base de zirconium. Dans ces deux séries d'alliages les températures de Debye sont également du même ordre de grandeur. De ces faits on déduit que, en passant de 4 à 4.25 électrons/atome, la densité d'états doit augmenter très rapidement, soit environ d'un facteur deux.

En conclusion, on voit que si dans les $V_{1-\beta}X_\beta$ et $Nb_{1-\beta}X_\beta$, les alliages où X est un élément de transition sont séparés des autres alliages par un minimum de densité d'états; ici au contraire, dans les $Ti_{1-\beta}X_\beta$ et $Zr_{1-\beta}X_\beta$, ces mêmes classes d'alliages sont séparées par un maximum de densité d'états et il semble que sur ce maximum le réseau serait trop mou pour qu'un alliage Al_5 puisse exister.

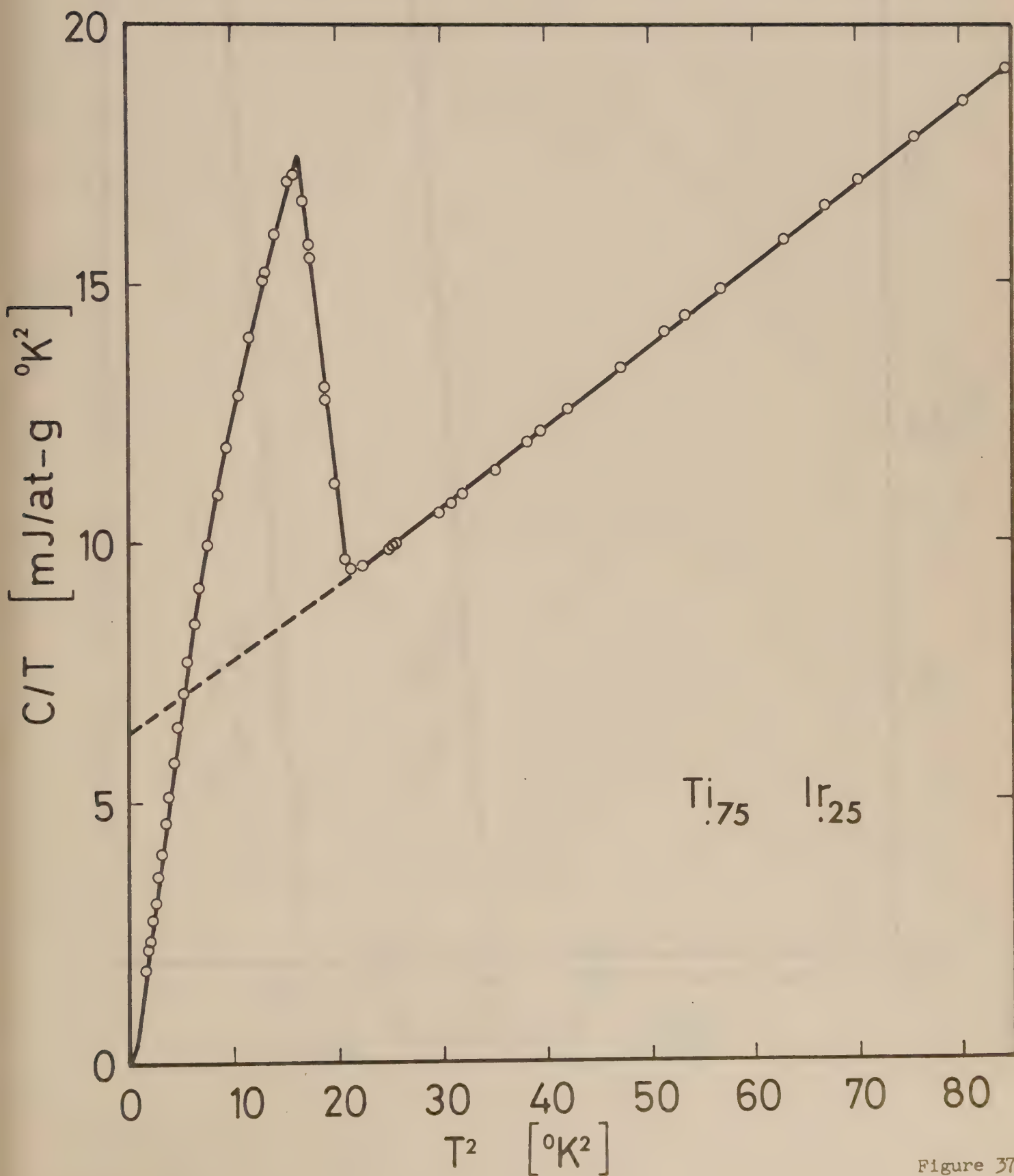


Figure 37

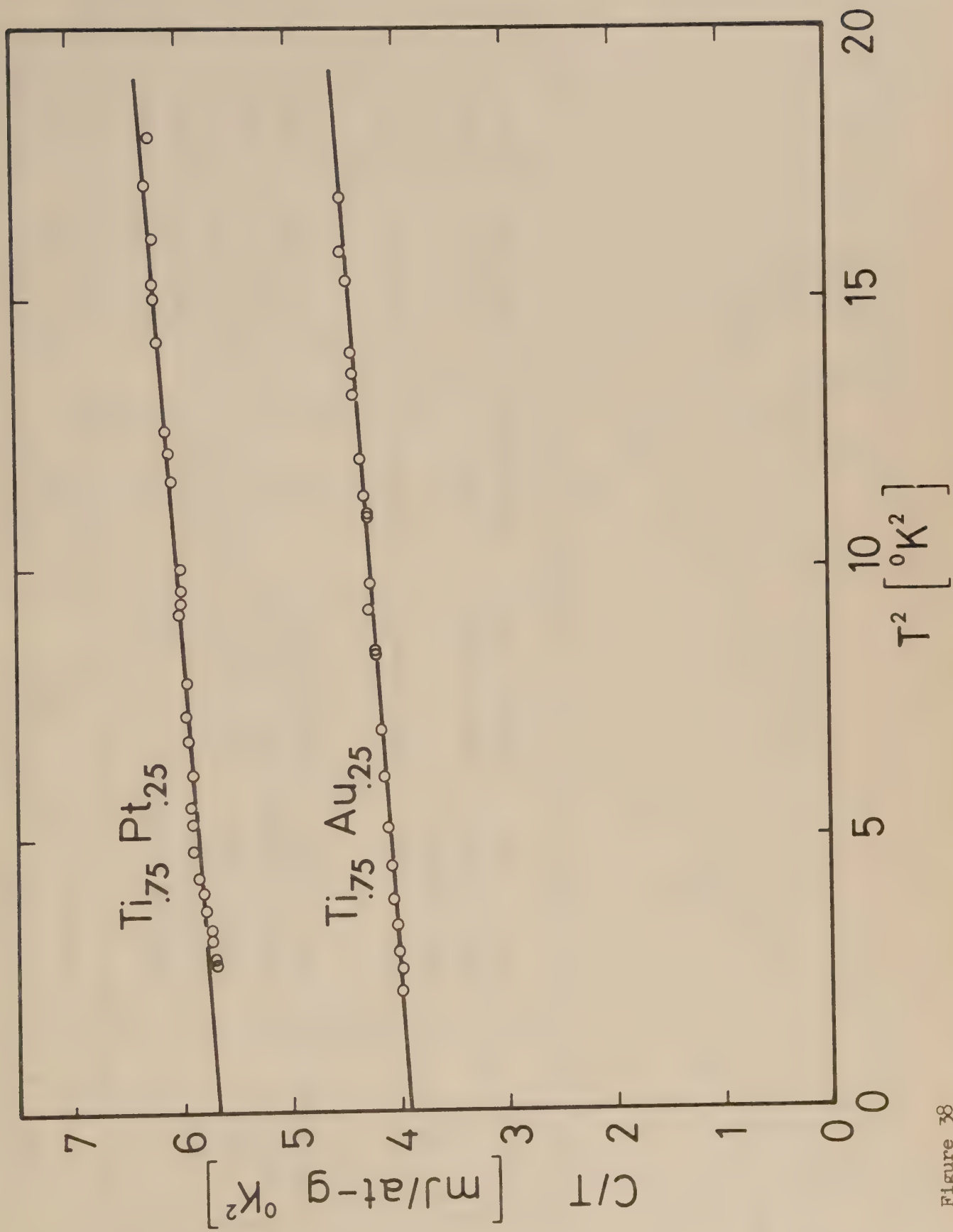


Figure 38

Système	Concentration atomes B β [% at]	Traitement thermique	Constante réticulaire a [Å]	Température de transition $\overline{T_c}$ [°K]	Chaleur spécifique électronique γ [mJ/at-g °K ²]	Température de Debye θ_0 [°K]	Taux d'occupation r_a
Tl-B A ₁ - β							
Tl-Ir	25.0	Lingot de fusion	5.013 $\pm$ 0.003	4.3	6.34 $\pm$ 0.03	238 $\pm$ 5	0.983
Tl-Pt	25.0	Lingot de fusion	5.032 $\pm$ 0.005	0.49 (réf.13)	5.67 $\pm$ 0.02	376 $\pm$ 7	0.997
Tl-Au	25.0	Lingot de fusion	5.098 $\pm$ 0.005	<0.015 (réf.13)	3.93 $\pm$ 0.02	385 $\pm$ 5	0.993
Tl-Sb	24.5 (réf. 7)	Lingot de fusion	5.225 $\pm$ 0.005	5.0	7.85 $\pm$ 0.10	282 $\pm$ 5	
"	24.5 (réf. 7)	120h. à 850°C	5.220 $\pm$ 0.005	5.7	8.60 $\pm$ 0.10	279 $\pm$ 5	
Zr-Au	25.0	120h. à 750°C	5.487 $\pm$ 0.004	0.92 (réf.28)	4.48 $\pm$ 0.03	310 $\pm$ 8	
Zr-Sn	20.0	250h. à 1000°C et 120h. à 900°C	5.626 $\pm$ 0.003	0.93	4.73 $\pm$ 0.05	292 $\pm$ 5	
Zr-Pb	24.5	72h. à 900°C	5.659 $\pm$ 0.003	0.76 (réf.28)	3.82 $\pm$ 0.08	255 $\pm$ 15	

Table 8

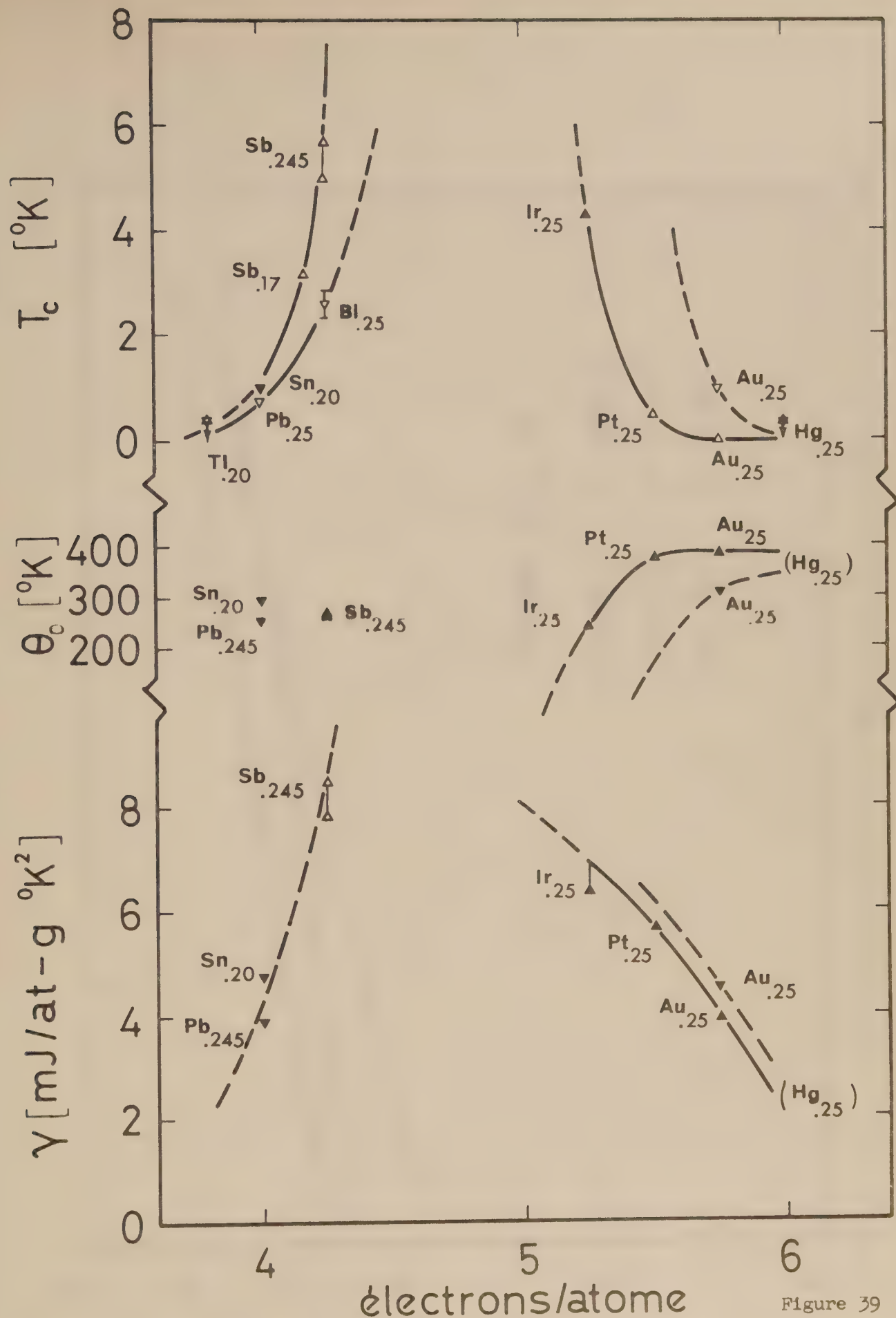


Figure 39

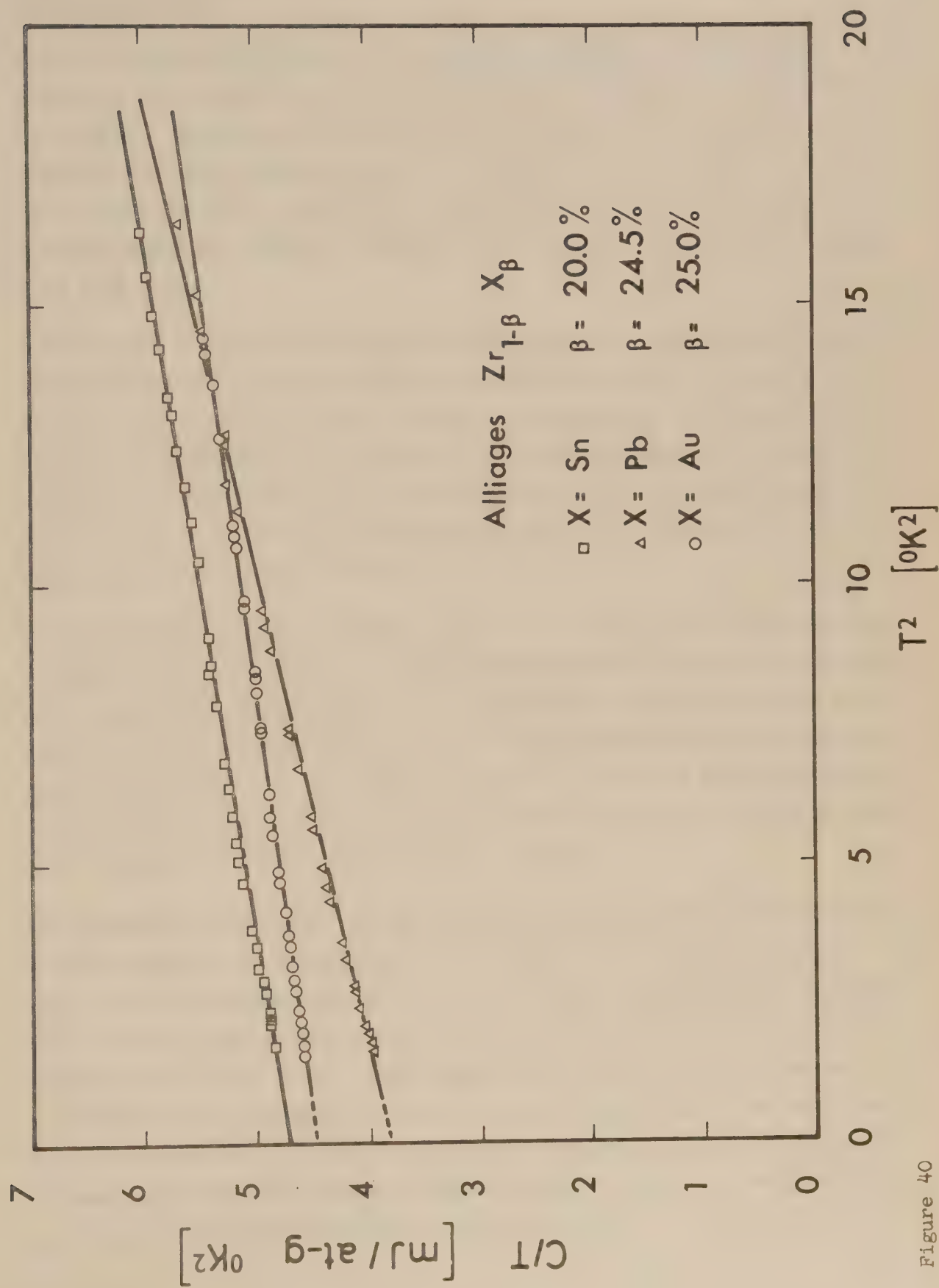


Figure 40

Revue d'ensemble

Pour avoir une représentation du comportement général des alliages de structure Al5, nous avons reporté en fonction du nombre e/a d'électrons par atome, l'ensemble des résultats présentés dans les paragraphes précédents. Pour être conséquent avec ce que nous avons dit sur l'influence de l'ordre cristallin, nous n'avons généralement tenu compte que des alliages ayant des chaînes complètes, c'est-à-dire de composition $A_{1-\beta}B_{\beta}$ avec $\beta \leq 0.25$.

Prenons tout d'abord les constantes réticulaires a . Nos mesures, complétées par quelques valeurs tirées de la littérature (réf. 5,7, 10, 23, 28, 29, 31 et 32) nous ont conduit à tracer les graphes de la figure 41. On observe qu'un minimum de la constante réticulaire sépare les alliages ne contenant que des éléments de transition des autres alliages, mais à première vue on ne trouve pas de corrélation entre les valeurs de a et les propriétés électroniques mesurées.

Pour la chaleur spécifique électronique γ^* , la figure 42 montre que les alliages à base de vanadium et à base de niobium ont, en fonction de e/a , pratiquement les mêmes valeurs de γ^* , abstraction faite de deux cas particuliers, à savoir les systèmes Nb-Al et V-Si. Par contre, les alliages à base de Ti, Zr et Cr ne semblent pas suivre la courbe de densité d'états des alliages à base de Nb et V, mais ceci peut provenir de ce que le paramètre e/a reflète mal le remplissage de la bande.

Les températures de Debye θ_0 des alliages Al5 étudiés (fig. 43) couvrent un large domaine de température: 200°K à 800°K . Les séries d'alliages ayant les plus grandes valeurs de θ_0 sont celles comprenant les alliages dont les constantes réticulaires sont les plus petites (Cr -, V-X) et inversement (Ti-, Nb-, Zr-X). Dans chacune de ces séries, les minima de θ_0 correspondent aux alliages de densité d'états électroniques maximum, tandis que les valeurs de θ_0 élevées sont à rattacher aux alliages de densité d'états électroniques moyenne à faible (une exception, l'extrapolation du $\text{V}_{.75}\text{Si}_{.25}$ -cubique déjà discutée plus haut).

En ce qui concerne la supraconductivité, nous avons porté dans la figure 44 non seulement les températures de transition T_c que nous avons mesurées par calorimétrie ($T_c < 2^\circ\text{K}$), ou par induction magnétique ($0.9 < T_c < 2^\circ\text{K}$), mais encore quelques valeurs tirées de la littérature (réf. 5, 7, 11, 13, 23, 27, 28, 29 et 30). Pour les alliages à base de Ti, Zr, V, ou Nb, le comportement des températures de transition est le reflet des variations de la chaleur spécifique électronique. Notons que les problèmes posés par les systèmes Nb-Al et V-Si se simplifient si l'on attribue à l'aluminium et au silicium respectivement 4 et 3 électrons de valence, plutôt que l'inverse. Pour les alliages à base de chrome, nous avons déjà remarqué, qu'en fonction de e/a , T_c diminue lorsque χ augmente.

Pour comparer les propriétés électroniques des alliages Al5 avec leurs propriétés magnétiques, nous avons porté dans la figure 45 la susceptibilité magnétique χ extrapolée à 0°K des alliages à base de niobium et de vanadium, ceci d'après les mesures à basse température rapportées par Clgoston et al. (réf. 33), Cohen et al. (réf. 34), Willens et al. (réf. 6), Bernasson et al. (réf. 3) ainsi que Bardos et al. (réf. 35). Bien que les alliages à base de niobium et de vanadium aient, en fonction de e/a , pratiquement la même chaleur spécifique électronique, on voit ici que la courbe

$\chi(e/a)$ des alliages Nb-X est toujours inférieure à la courbe $\chi(e/a)$ des alliages V-X. De plus, ce comportement est l'inverse de celui observé avec les températures de transition supraconductrice où $T_c(e/a)$ des Nb-X est toujours supérieur à $T_c(e/a)$ des V-X.

Le problème de la liaison entre la température de transition supraconductrice et les grandeurs fondamentales caractéristiques de l'alliage à l'état normal est l'objet de passablement de travaux théoriques, cependant ces travaux ne fournissent à l'expérimentateur que peu de relations maniables. La plus simple de celles-ci est la formule de BCS (réf. 36):

$$kT_c = 1.14 < \hbar \omega > e^{-\frac{1}{N(0) V}}$$

avec $N(0) = \frac{3\gamma}{2\pi^2 k^2 N_A}$ et $< \hbar \omega > \sim k \theta_0$

qui relie donc la température de transition T_c à la température de Debye θ_0 , représentant l'énergie moyenne $\langle \hbar \omega \rangle$ des phonons, et à la densité d'états électroniques $N(0)$ mesurée par le coefficient γ de la chaleur spécifique. Cette formule possède deux paramètres, à savoir, V le paramètre d'interaction électron-électron via les phonons, et le rapport $\langle \hbar \omega \rangle / k \theta_0$. Dans la figure 46, en portant pour nos alliages Al5 T_c / θ_0 en fonction de $1/N(0)$, nous avons tenté de trouver la valeur moyenne de ces paramètres pour chaque série d'alliages (droite en traits pleins de la fig. 46). Ainsi, pour les alliages à base de niobium on a:

$$T_c \simeq 0.14 \theta_0 e^{-\frac{1}{0.56 N(0)}} \quad [N(0)] = \frac{1}{\text{eV}}$$

tandis qu'on obtient pour les alliages à base de vanadium:

$$T_c \simeq 0.08 \theta_0 e^{-\frac{1}{0.31 N(0)}} \quad [N(0)] = \frac{1}{\text{eV}}$$

Dans ce dernier cas, la dispersion des points est relativement grande, mais en gardant toujours le même rapport $\langle \hbar \omega \rangle / k \theta_0$, les valeurs limites du paramètre d'interaction V sont données d'un côté par les $V_{.75^{\text{Au}}.25}$ et $V_{.75^{\text{Pd}}.25}$: $V = 0.14$ eV, et de l'autre côté par les $V_{.50^{\text{Os}}.50}$ et $V_{.75^{\text{Sb}}.25}$: $V = 0.53$ eV. Pour les alliages à base de titane ou de chrome, les valeurs moyennes trouvées pour le paramètre V , respectivement 0.07 eV et 0.00 eV, suggèrent l'existence d'un autre type d'interaction.

Une autre relation intéressante, établie par McMillan (réf. 37) pour les alliages d'éléments de transition cubiques centrés, relie la température de transition T_c à la température de Debye θ_0 , à une constante de couplage électrons-phonon λ , et au paramètre d'interaction de Coulomb effective μ^* :

$$T_c = \frac{\theta_0}{1.45} \exp \left[- \frac{1.04 (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 - 0.62 \lambda)} \right]$$

Pour estimer le paramètre μ^* nous avons admis qu'un alliage Al5 étant constitué d'environ 75% at. d'élément A (Ti, V, Cr, Zr ou Nb), la valeur de son paramètre μ^* est essentiellement celle de cet élément A. En accord avec la littérature (réf. 37 et 38) nous avons donc utilisé les valeurs suivantes:

alliage de base	Ti	V	Cr	Zr	Nb
μ^*	0.17	0.18	0.19	0.17	0.13

A partir de T_c , θ_0 et μ^* , en inversant l'équation ci-dessus, nous pouvons maintenant calculer la constante de couplage électrons-phonon λ et la densité d'états de structure de bande $N_{SB}(0)$ qui est la densité d'états non augmentée par l'interaction électrons-phonon (réf. 37):

$$N_{SB}(0) = \frac{3\delta}{2\pi^2 k^2 N_A (1 + \lambda)}$$

Si pour tous les alliages Al5 que nous avons discutés, nous portons leurs valeurs de λ en fonction de $N_{SB}(0)$, nous obtenons la distribution de points de la figure 47. De cette distribution de points on ne peut pratiquement pas tirer un comportement systématique pour une série d'alliages donnés, tel que le fait par exemple McMillan pour les séries d'alliages 3d, 4d et 5d d'éléments de transition cubiques centrés. On serait plutôt tenté de dire qu'il faut rechercher une correction de la constante de couplage λ qui soit plus substantielle que le paramètre μ^* .

Il est très difficile de trouver un modèle de structure de bande qui soit compatible avec l'ensemble des densités d'états au niveau de Fermi mesurées dans ce travail. Ainsi, par exemple, la structure de bande calculée par Mattheiss pour le $V_{.75}Ga_{.25}$ (réf. 39) ne peut pas être utilisée quantitativement, même uniquement pour les alliages de vanadium avec du gallium, du germanium, de l'étain ou de l'antimoine, car elle fournit des densités d'états qui sont en tout cas 2 à 3 fois trop faibles, ceci pouvant provenir d'une résolution énergétique pas assez fine. Dans ce sens, le modèle de Labbé-Friedel semble beaucoup plus apte à mettre en évidence de hautes densités d'états. D'après ce modèle la structure de bande d'un alliage Al5 est essentiellement la résultante de trois contributions, à savoir:

1° - La bande d des atomes A situés sur les chaînes linéaires formées par la structure Al5. Cette bande, qui doit contenir en tout 7.5 électrons par atome de la formule A_3B , est elle-même la somme de trois sous-bandes

d'équations (réf. 21) :

$$N_{di}(E) = \frac{1}{2\pi} Z_i \left[(W_i/2)^2 - (E_{od} - E)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$i = 1, 2, 3, \quad ; \quad Z_1 = 1.5 \quad ; \quad Z_2 = Z_3 = 3$$

Nous choisissons un rapport $W_1 : W_2 : W_3 = 5 : 3 : 1$ car sinon, pour un niveau de Fermi proche d'une singularité, cette bande contiendrait ou trop, ou pas assez d'électrons. De plus, pour que cette bande ne soit point trop large, on prend $W_1 = 15$ eV.

2° - La bande s commune aux électrons s, et éventuellement p, des atomes A et B. Ces électrons étant quasi-libres, la bande s est une parabole d'équation:

$$N_s(E) = 5.4 \cdot 10^{-2} \text{ eV}^{-3/2} \cdot \sqrt{E - E_{os}}$$

3° - La bande d des atomes B, lorsque ceux-ci sont des éléments de transition. Il faut supposer que les niveaux énergétiques de cette bande sont plus profonds que ceux de la bande d des atomes A, sans quoi il y aurait interaction entre les électrons d des atomes A et B, et par conséquence destruction du modèle linéaire relatif aux atomes A. La bande d des atomes B est donc remplie, c.-à-d. qu'elle contient toujours 2.5 électrons par atome de la formule A_3B .

Cependant, pour expliquer nos résultats, nous ne pouvons pas considérer que ces trois contributions forment un système de bandes rigides. En effet, on doit déplacer le bas de la bande s, par rapport au milieu de la bande d des atomes A, de manière telle que d'une part la densité d'états calculée corresponde à la valeur mesurée au niveau de Fermi, et que d'autre part le nombre total des électrons qui remplissent les diverses bandes jusqu'au niveau de Fermi soit égal au nombre d'électrons de valence calculé par atome. Par suite, la bande d des atomes A contient toujours approximativement 2 électrons par atome, de sorte que l'on est toujours près de la même singularité, et qu'il suffit d'un déplacement de 0.1 électrons par

atome pour faire varier la densité d'états d'un facteur 5. Ainsi décrit, le modèle de Labbé-Friedel est suffisamment souple pour expliquer presque toutes les densités d'états au niveau de Fermi des échantillons que nous avons mesuré, bien que du point de vue théorique, il ne soit pas encore établi dans quelles limites il est permis de déplacer la bande s lorsqu'on passe d'un alliage à un autre. A titre d'exemple nous donnons dans la figure 48 une illustration du modèle dans le cas du V_3Au , alliage où la bande s doit contenir environ 2 électrons par atome.

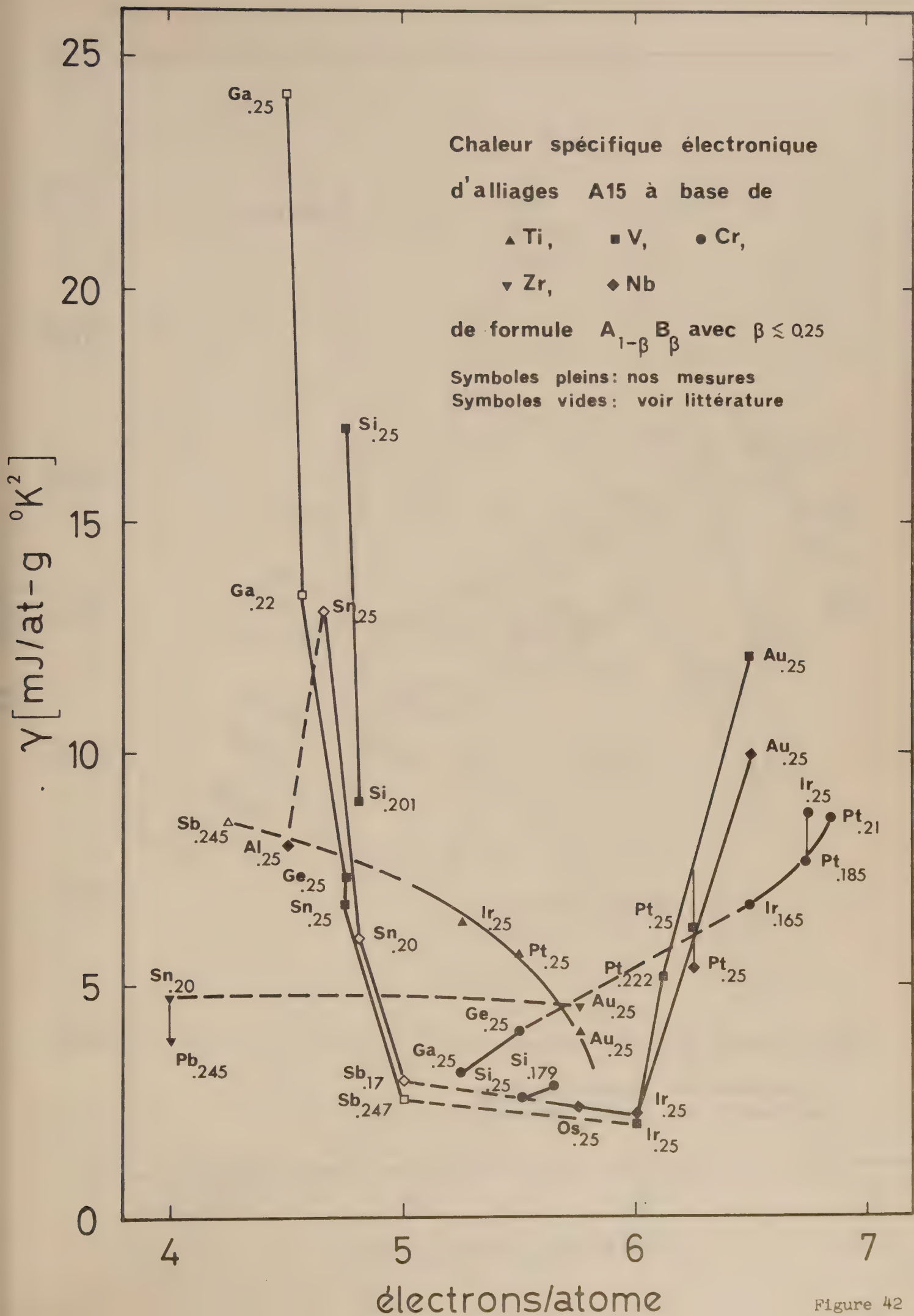


Figure 42

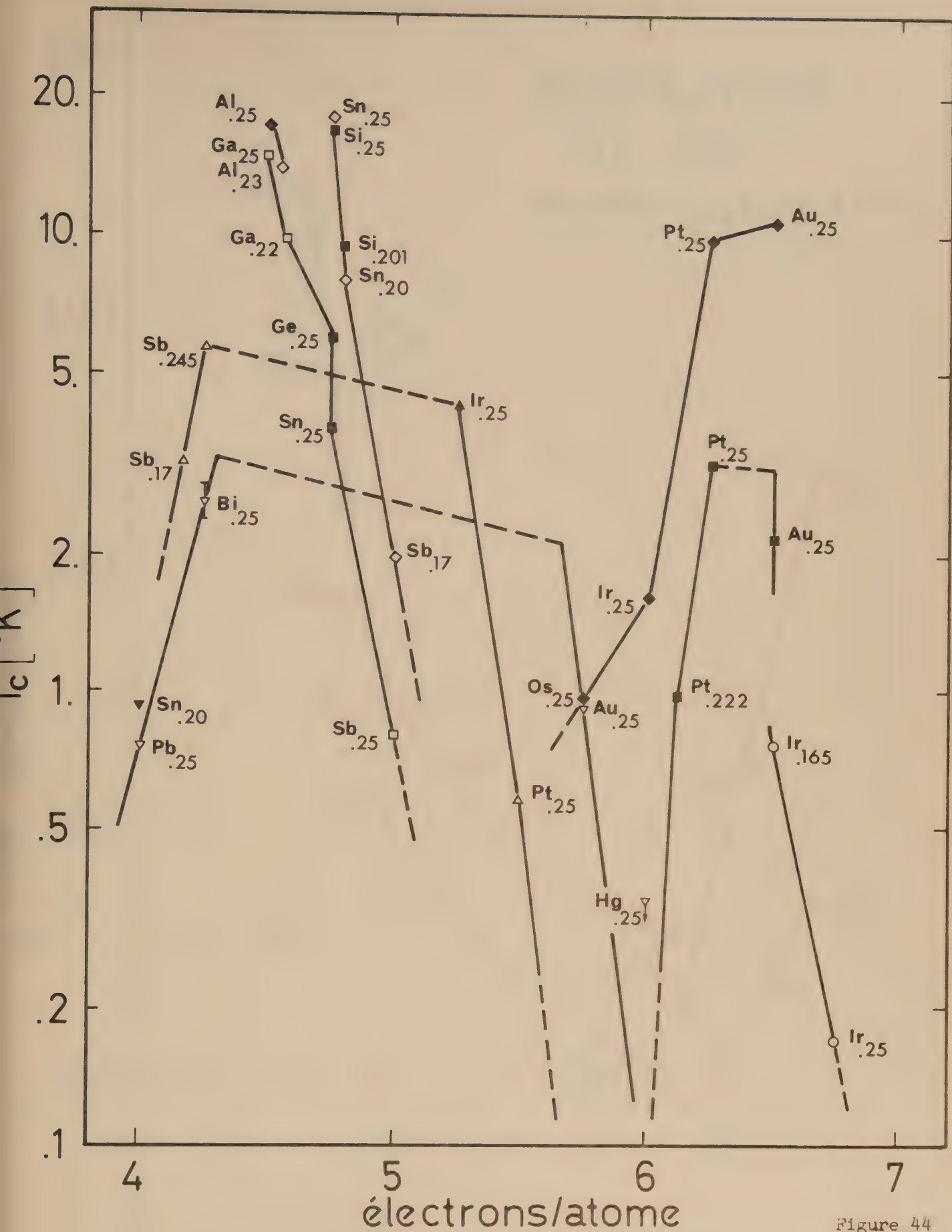


Figure 44

Supraconductivité d'alliages A15 à base
 de Δ Ti, $\blacksquare$ V, $\bullet$ Cr, $\blacktriangledown$ Zr, $\blacklozenge$ Nb,
 de formule $A_{1-\beta}B_\beta$ avec $\beta \leq 0.25$
 (Symboles pleins: nos mesures, symboles vides: voir littérature)

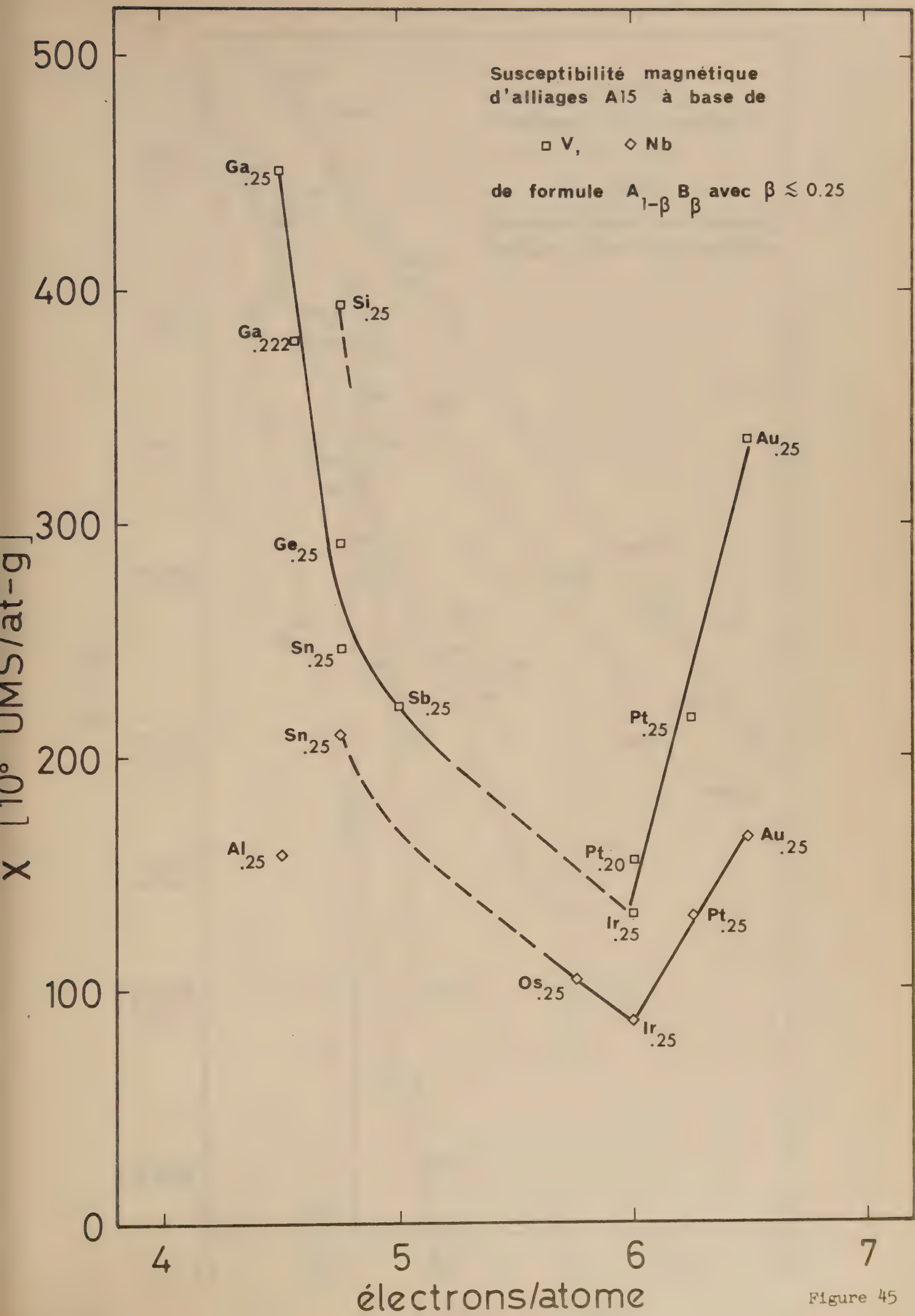


Figure 45

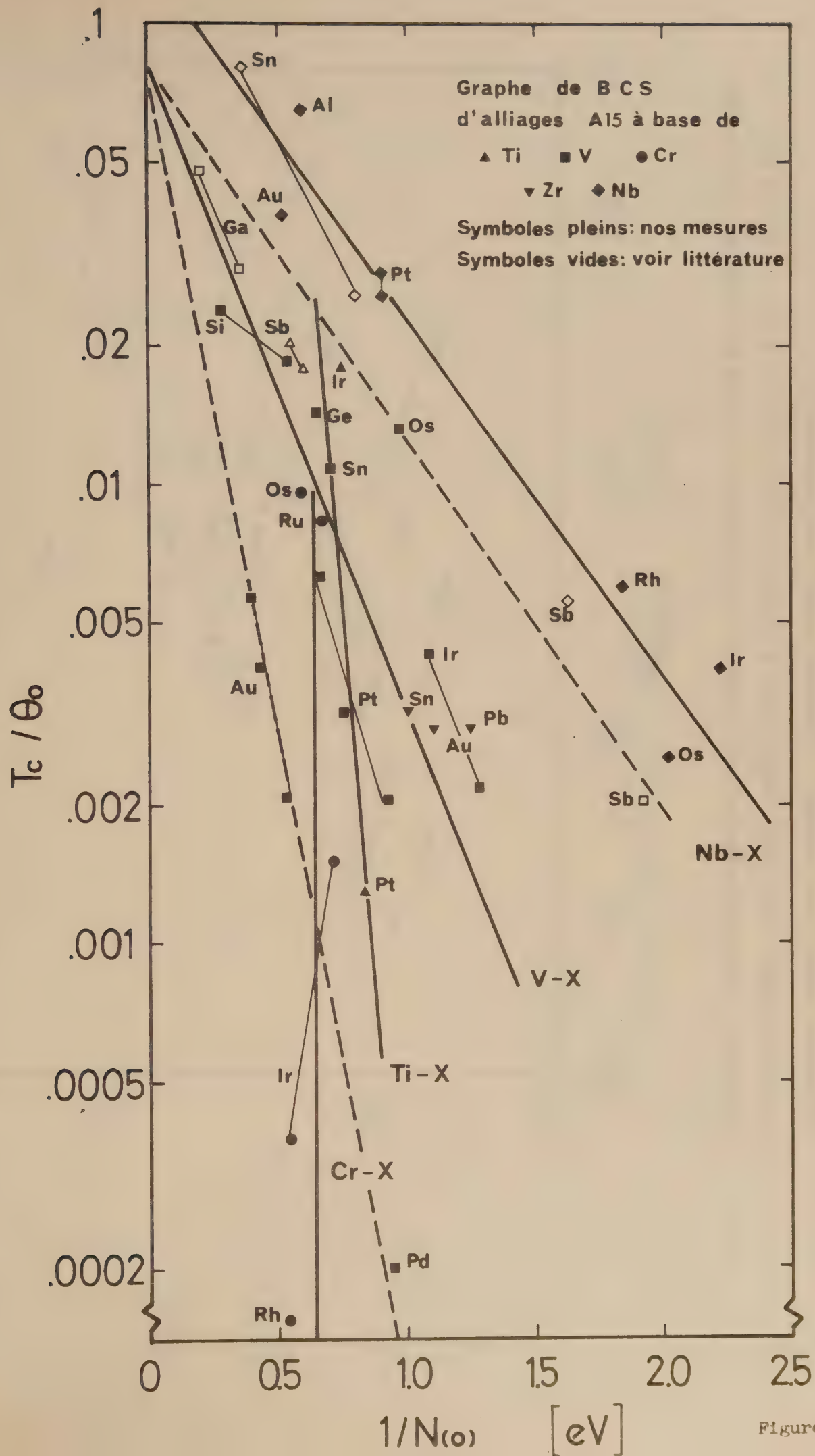


Figure 46

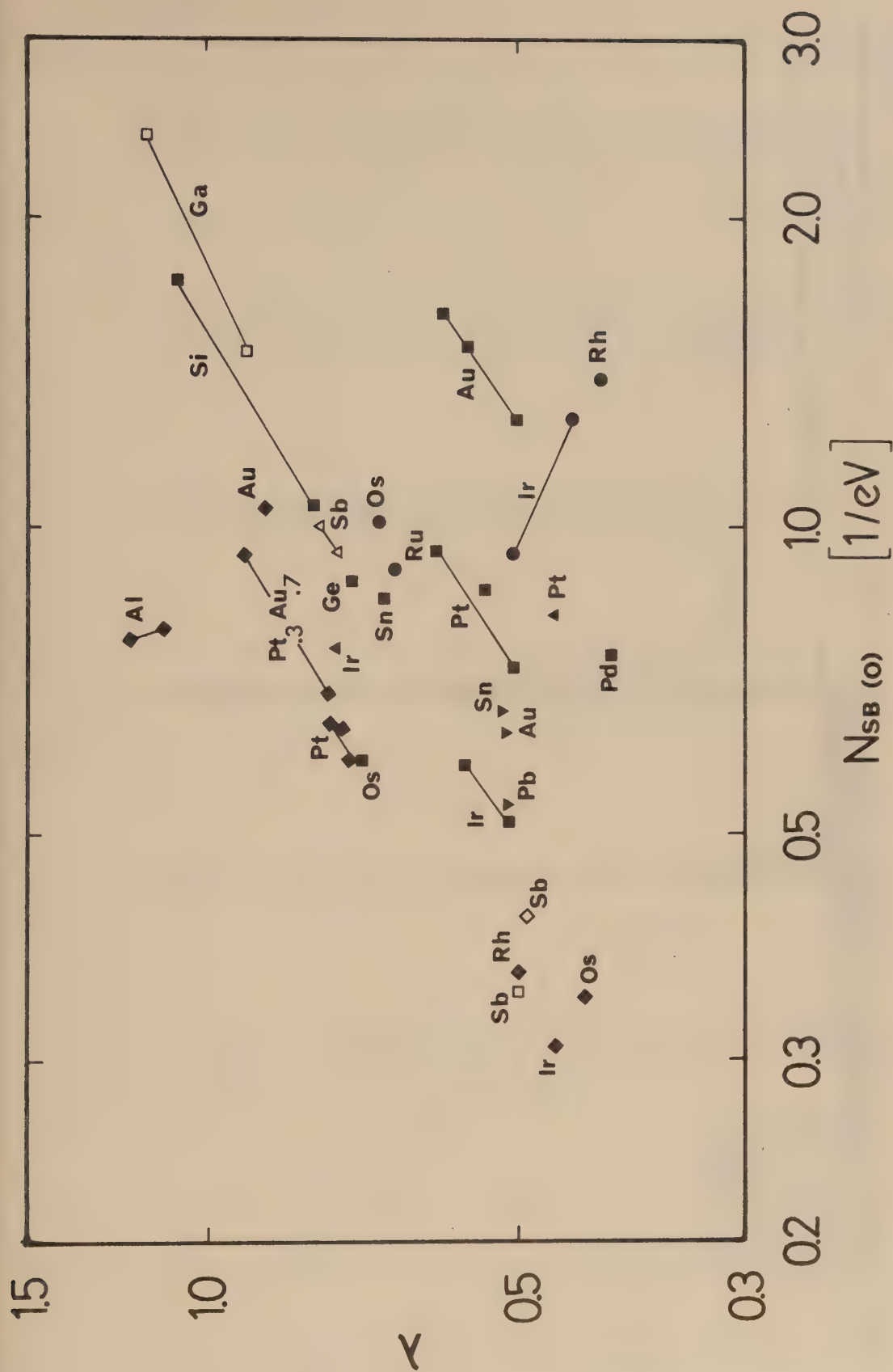


Figure 47 Couplage électrons-phonons en fonction de la densité d'états de structure de bande selon Mc Millan, pour des alliages A15 à base de Δ Ti, $\blacksquare$ V, $\bullet$ Cr, ∇ Zr, $\blacklozenge$ Nb. (Symboles pleins : nos mesures, symboles vides: voir littérature.)

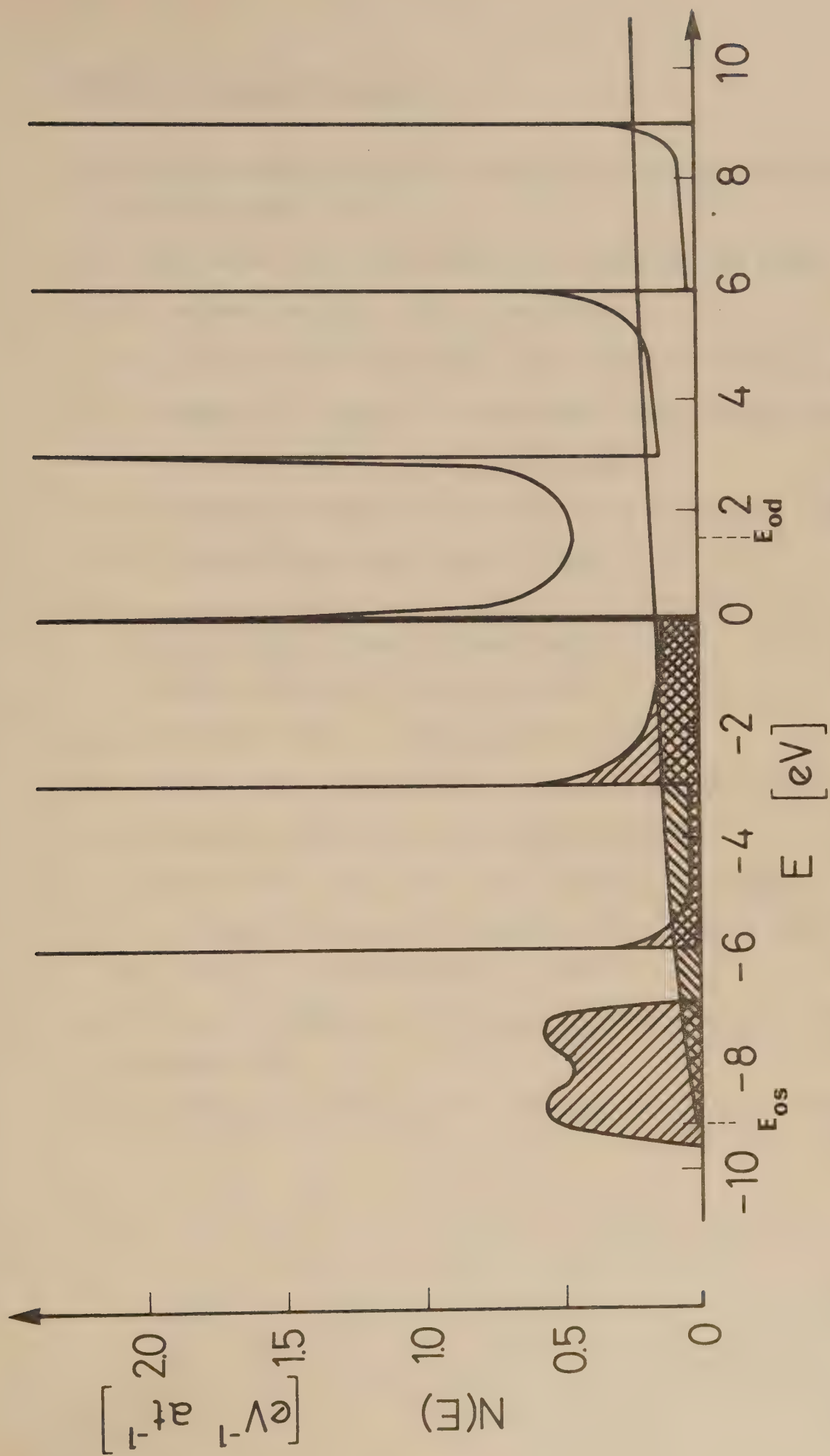


Figure 48 Densité d'états du $V_{75}Au_{25}$ selon le modèle de Labbé-Friedel

Références de la première partie
=====

- 1) Voir par exemple A.H. Wilson, The Theory of Metals, Cambridge University Press 1965.
- 2) T.H.K. Barron et J.A. Morrison, Can. J. Phys. 35, 799 (1957).
- 3) A.B. Migdal, Sov. Phys. JETP 7, 996 (1958).
- 4) G.A. Alers et D.L. Waldorf, Phys. Rev. Lett. 6, 677 (1961).
- 5) J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- 6) H.A. Boorse, Phys. Rev. Lett. 2, 391 (1959).
- 7) J.R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, Benjamin Inc., New York 1964.
- 8) W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968).
- 9) J. Labbé et J. Friedel, J. Physique 27, 153 (1966);
J. Labbé, Thèse de Doctorat, Orsay 1968;
S. Barišić, Thèse du 3^e cycle, Orsay 1968.
- 10) H. Frohlich, Proc. Roy. Soc. 223A, 296 (1954).
- 11) J. Labbé et E.C. van Reuth, Phys. Rev. Lett. 24, 1232 (1970).
- 12) H.E. Swanson et R.K. Fuyat, carte ASTM no 5-0565.
- 13) R. Berman et C.F. Mate, Phil. Mag. Serie 8, 3, 461 (1958).
- 14) H. van Dijk, M. Durieux, J.R. Clement et J.K. Logan, J. Res. Nat. Bur. Stand. - A. Phys. Chem. 64, 4 (1960).
- 15) E. Stiefel, Einführung in die numerische Mathematik, B.G. Teubner Vlg., Stuttgart 1961.
- 16) D.W. Osborne, H.E. Floton et F. Schreiner, Rev. Sci. Instr. 38, 159 (1967).

Références de la deuxième partie

- 1) R. Flükiger, P. Spitzli, F. Heiniger et J. Muller, Phys. Lett. 29A, 407 (1969).
- 2) P. Spitzli, R. Flükiger, F. Heiniger et J. Muller, Phys. Lett. 30A, 170 (1969).
- 3) M. Bernasson, P. Descouts, R. Flükiger et A. Treyvaud, Solid State Comm. 8, 837 (1970).
- 4) H. Jones, Proc. Roy. Soc. A285, 461 (1965)
- 5) L.J. Vieland et A.W. Wicklund, Phys. Rev. 166, 424 (1968).
- 6) R.H. Willens, T.H. Geballe, A.C. Gossard, J.P. Maita, A. Menth, G.W. Hull Jr. et R.R. Soden, Solid State Comm. 7, 837 (1969).
- 7) A. Junod, F. Heiniger, J. Muller et P. Spitzli, Helv. Phys. Acta 43, 59 (1970).
- 8) S. Barišić, Thèse de 3^e cycle, Orsay 1968.
- 9) P. Spitzli, R. Flükiger, F. Heiniger, A. Junod, J. Muller et J.-L. Staudenmann, J. Phys. Chem. Solids 31, 1531 (1970)
- 10) E.C. van Reuth et R.M. Waterstrat, Acta Cryst. B24, 186 (1968).
- 11) R.A. Hein, J.E. Cox, R.D. Blaugher et R.M. Waterstrat, Solid State Comm. 7, 381 (1969).
- 12) R.M. Waterstrat et E.C. van Reuth, Third Bolton Landing Conference, Lake George, N.Y. (sept. 1969).
- 13) R.D. Blaugher, R.E. Hein, J.E. Cox et R.M. Waterstrat, J. Low Temp. Phys. 1, 539 (1969).
- 14) R.A. Hein, J.E. Cox, R.D. Blaugher, R.M. Waterstrat et E.C. van Reuth, Proc. Int'l. Conf. on Superconductivity, Stanford (1969).
- 15) T.H. Geballe, B.T. Matthias, J.P. Maita, V.B. Compton, K. Andres et E. Corenzwit, Bull. Amer. Phys. Soc. 10, 579 (1965), et valeurs communiquées dans la référence 14.

- 16) F. Heiniger, E. Bucher et J. Muller, Phys. Kondens. Materie 5, 243 (1966).
- 17) R. Flükiger, F. Heiniger, A. Junod, J. Muller, P. Spitzli et J.-L. Staudenmann, J. Phys. Chem. Solids (à paraître).
- 18) J. Labbé et E.C. van Reuth, Phys. Rev. Lett. 24, 1232 (1970).
- 19) J. Bonnerot, Thèse de Doctorat, Orsay 1966.
- 20) J. Bonnerot, J. Hallais, S. Barišić et J. Labbé, J. Physique 30, 701 (1969).
- 21) J. Labbé, Thèse de Doctorat, Orsay 1968.
- 22) H.A.C.M. Bruning, Philips Res. Repts. 22, 349 (1967).
- 23) J.-L. Staudenmann et A. Junod, (à paraître).
- 24) B.W. Batterman et C.S. Barrett, Phys. Rev. 145, 296 (1966).
- 25) L.R. Testardi et T.B. Bateman, Phys. Rev. 154, 402 (1967).
- 26) M. Rosen, H. Klimker et M. Weger, Phys. Rev. 184, 466 (1969).
- 27) B.T. Matthias, T.H. Geballe, V.B. Compton, E. Corenzwit et G.W. Hull Jr., Phys. Rev. 128, 588 (1962).
- 28) B.T. Matthias, T.H. Geballe et V.B. Compton, Rev. Mod. Phys. 35, 1 (1963).
- 29) E. Vielhaber et H.-L. Luo, Solid State Comm. 5, 221 (1967).
- 30) B.T. Matthias, A. Jayaraman, T.H. Geballe, K. Andres et E. Corenzwit, Phys. Rev. Lett. 17, 640 (1966).
- 31) D.H. Killpartrick, J. Phys. Chem. Solids 25, 1213 (1964).
- 32) L. Hollan, P. Lecocq et A. Michel, Compt. Rend. Acad. Sci. 260, 2233 (1965).
- 33) A.M. Clogston et V. Jaccarino, Phys. Rev. 121, 1357 (1961).
- 34) R.W. Cohen, G.D. Cody et J.J. Halloran, Phys. Rev. Lett. 19, 840 (1967).
- 35) D.I. Bardos, R.M. Waterstrat, T.J. Rowland et J.B. Darby, Jr., J. Low Temp. Phys. (à paraître).
- 36) J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).

- 37) W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968).
- 38) K. Andres, E. Bucher, J.P. Maita et R.C. Sherwood, Phys. Rev. 178,
702 (1969).
- 39) L.F. Mattheiss, Phys. Rev. 138, 112 (1965).

